



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Annalen der Physik

Sci 10857.15 Bd. Oct. 1894.



Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

MRS. ANNE E. P. SEVER,

OF BOSTON,

WIDOW OF COL. JAMES WARREN SEVER,

(Class of 1817)

8 Sept. — 26 Dec. 1893.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND L.

ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND L.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDACHTZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INBESONDERE DES HERREN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST ZWÖLF FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.
(ARTHUR MEINER.)

~~136.2~~/Sci 1085.13-

1893, Sept. 8 - Dec. 26.

Low front.

Inhalt.

Neue Folge. Band 50.

Neuntes Heft.

	Seite
1. H. Ebert und E. Wiedemann. Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electricischer Felder	1
2. C. Dieterici. Ueber die Dampfdrucke wässeriger Lösungen bei 0° C.	47
3. E. Englisch. Thermoelectrische Untersuchungen	88
4. F. Braun. Zur physikalischen Deutung der Thermoelectricität	111
5. F. Kohlrausch und W. Hallwachs. Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen	118
6. F. Kohlrausch und F. Rose. Die Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurtheilt aus der electricischen Leitungsfähigkeit der Lösungen	127
7. A. Kleiner. Ueber die durch dielectricische Polarisation erzeugte Wärme	138
8. A. L. Holz. Versuche über Electricitätserregung mit Tröpfchen	147
9. A. Franke. Dielectricitätsconstanten flüssiger Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und die Mossotti-Clausius'sche Formel	163
10. I. Klemenčić und P. Czermak. Versuche über die Interferenz electricischer Wellen in der Luft	174
11. H. Jahn. Notiz über die secundären Wärmen galvanischer Elemente	189

Geschlossen am 31. Juli 1893.

Zehntes Heft.

	Seite
1. A. Raps. Ueber Luftschwingungen	198
2. H. Ebert und E. Wiedemann. Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electricer Felder	221
3. H. Ebert. Die Dissociationswärme in der electrochemischen Theorie	255
4. R. J. Holland. Ueber die Aenderung der electricen Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters	261
5. H. Kayser und C. Runge. Die Dispersion der Luft . . .	293
6. E. v. Lommel. Aequipotential- und Magnetkraftlinien . . .	316
7. E. v. Lommel. Aequipotential- und Magnetkraftlinien. Zum Hall'schen Phänomen	320
8. E. v. Lommel. Objective Darstellung von Interferenzerscheinungen in Spectralfarben	325
9. P. Czermak. Ueber warme Luft- und Flüssigkeitsströmungen	329
10. E. Wiechert. Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur	335
11. R. J. Holland. Ueber die electriche Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen	349
12. R. Reiff. Die Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien nach der electricen Lichttheorie	361
13. F. Schulze-Berge. Rotationsluftpumpe	368
14. W. Voigt. Erwiderung	377
15. P. Drude. Zur Lichttheorie	381
16. G. Kümmell. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. Georg H. Zahn: Ueber die Vorgänge an der Uebergangsstelle eines electricen Stromes zwischen verschieden concentrirten Lösungen	383

Geschlossen am 15. September 1893.

Elftes Heft.

1. F. Kohlrausch. Ueber die Geschwindigkeit electrolytischer Ionen	385
2. F. Paschen. Ueber die Emission erhitzter Gase	409

	Seite
3. O. Krigar-Menzel und A. Raps. Die Bewegung gezupfter Saiten	444
4. I. Klemenčič. Beiträge zur Kenntniss der Absorption und Verzweigung electrischer Schwingungen in Drähten	456
5. K. Wesendonck. Ueber Spitzenausströmung	476
6. K. R. Koch. Notiz über eine einfache Methode, um dielectriche Flüssigkeiten auf ihr Leitungsvermögen zu untersuchen . . .	482
7. R. Hennig. Ueber die Susceptibilität des Sauerstoffs . . .	485
8. B. Galitzine. Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes	521
9. E. Wiechert. Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur	546
10. A. Heydweiller. Nochmals die galvanische Ausmessung langer Drahtspulen	571

Geschlossen am 15. October 1893.

Zwölftes Heft.

1. W. Hallwachs. Ueber eine Differentialmethode mit streifen-der Incidenz zur Bestimmung der Unterschiede der Lichtbrechungsverhältnisse von Flüssigkeiten	577
2. P. Glan. Ueber die Aenderung der Intensität des parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes durch Reflexion an Glas . .	590
3. P. Drude. Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen	595
4. J. R. Rydberg. Beiträge zur Kenntniss der Linienspectren .	625
5. W. König. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen . .	689
6. L. Austin. Experimentaluntersuchungen über die elastische Längs- und Torsionsnachwirkung in Metallen	659
7. H. Lüdtke. Ueber die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen	678
8. A. Gockel. Ueber Thermoketten aus Electrolyten und unpolarisirbaren Electroden	696
9. O. Grotrian. Der Magnetismus eiserner Hohl- und Volleylinder	705
10. G. Udny Yule. Ueber den Durchgang electrischer Wellen durch Electrolytenschichten	742

	Seite
11. P. H. Macarath. Ueber einige Abänderungen am Thomson'schen Quadrantenelectrometer	752
12. J. W. Gilling. Ein geeichtes Electrodynamometer, insbesondere für electrophysikalische Zwecke	756
13. L. Brachtz. Eine neue Methode zur Messung von Selbstpotentialen und Inductionsefficienten	766
14. D. A. Goldhammer. Nochmals über die electrische Theorie magnetischer Erscheinungen	772
Register	773

Geschlossen am 15. November 1893.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf.	I. E. Wiedemann und Ebert.
"	II. E. Englisch.
"	III—VI. A. Raps.
"	VII. P. Czermak.
"	VIII. E. Wiechert Fig. 1—8. — F. Schulze-Berge Fig. 9—17.
"	IX. Panichen.
"	X. O. Krigar-Menzel und A. Raps.
"	XI. R. Hennig.
"	XII. W. König Fig. 1—5. — L. Austin Fig. 6—8. A. Gockel Fig. 9—10. — O. Grotrian Fig. 11—13. — F. Himstedt Fig. 14.

1893.

N^o 9.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 50. HEFT 1.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDACHTZIGSTEN BANDES
ERSTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT ZWEI TAFELN UND EINEM PORTRÄT.



LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

I n h a l t.

	Seite
1. H. Ebert und E. Wiedemann. Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electricischer Felder	1
2. C. Dieterici. Ueber die Dampfdrucke wässeriger Lösungen bei 0° C.	47
3. E. Englisch. Thermoelectrische Untersuchungen	88
4. F. Braun. Zur physikalischen Deutung der Thermoelectricität	111
5. F. Kohlrausch und W. Hallwachs. Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen	118
6. F. Kohlrausch und F. Rose. Die Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurtheilt aus der electricischen Leitungsfähigkeit der Lösungen	127
7. A. Kleiner. Ueber die durch dielectricische Polarisation erzeugte Wärme	138
8. A. L. Holz. Versuche über Electricitätserregung mit Tröpfchen	147
9. A. Franke. Dielectricitätsconstanten flüssiger Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und die Mossotti-Clausius'sche Formel	163
10. I. Klemenčič und P. Czermak. Versuche über die Interferenz electricischer Wellen in der Luft	174
11. H. Jahn. Notiz über die secundären Wärmen galvanischer Elemente	189

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten Sonderabdrücke gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.



G. Wedemann

Druck v. F. A. Brockhaus, Leipzig

ALS HULDIGUNG

AN

ANFANG DES ZWENTIGSTEN JAHRHUNDERTS

...

PHYSIKALISCHEN VORLESUNGEN DER PHYSIK UND CHEMIE

UNTER DER REDACTION

VON

G. WIEDEMANN

BEIGEGEBEN

VON

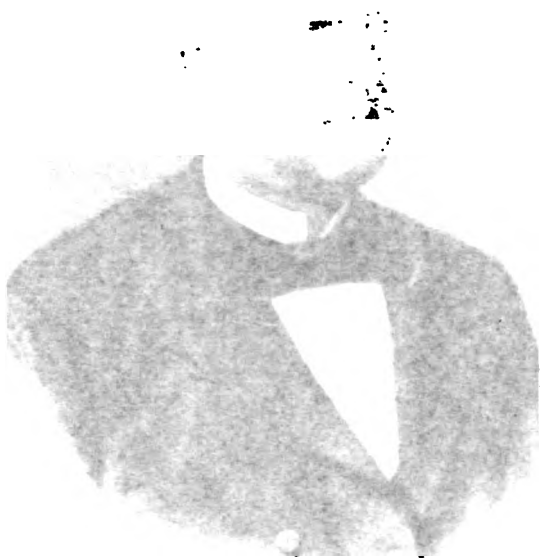
VERLAGSBUCHHANDLUNG

JOHANN AMBROSIOUS BARTH

(INHABER: ARTHUR MÜLLER)

LEIPZIG

AUGUST 1893



G. H. H.

ALS HULDIGUNG
BEIM
BEGINN DES FUENFZIGSTEN BANDES
DER
ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE

UNTER DER REDACTION
VON
G. WIEDEMANN

BEIGEgeben
VON DER
VERLAGSBUCHHANDLUNG
JOHANN AMBROSIUS BARTH
(INHABER: ARTHUR MEINER)
LEIPZIG

AUGUST 1893

Gustav Wiedemann

beim Beginn des 50. Bandes seiner *Annalen der Physik*
und *Chemie* gewidmet von H. v. Helmholtz.

Jeder der in Deutschland Studien im Gebiete der physikalischen Wissenschaften zu machen hat, darf es als ein Glück und als eine grosse Erleichterung seiner Arbeit betrachten, dass wir eine so wohlgeordnete und bis 1790 in kaum unterbrochener Folge zurückreichende Sammlung der physikalischen Arbeiten zur Verfügung haben, wie sie uns erst in Gren's „*Journal der Physik*“ 1790—1794 resp. „*Neuem Journal der Physik*“ 1795—1797, hierauf in Gilbert's „*Annalen der Physik*“ 1799—1823, dann von 1824—1874 in den 160 Bänden von Poggendorff's „*Annalen der Physik und Chemie*“, und schliesslich von 1874 bis jetzt in G. Wiedemann's *Annalen* als Fortsetzung geboten wird. Die genannten Autoren haben der deutschen Wissenschaft insbesondere, aber auch der physikalischen Wissenschaft aller europäischen Länder einen unschätzbaren Dienst durch ihre beharrliche und gewissenhafte Arbeit geleistet, einen Dienst, dessen Werth immer höher steigt, je länger er durch die Reihe der aufeinanderfolgenden Generationen fortgesetzt wird.

Gegenwärtig ist wieder einmal eine neue Reihe von fünfzig Bänden vollendet, und da das Werk unablässig weiter schreitet in unverkennbar immer reicher werdender Entfaltung, so geziemt es wohl einen Rückblick auf dasselbe und die Thätigkeit des Mannes zu werfen, dessen Pflege es gegenwärtig anvertraut ist.

Gustav Heinrich Wiedemann wurde am 2. October 1826 zu Berlin geboren. Sein Vater August Wiedemann

war Inhaber einer Colonial-Grosshandlung. Aber ihn, wie auch die Mutter, Frau Henriette Wiedemann geb. Hungar, verlor er leider sehr früh, und war in späteren Jugendjahren fast ganz auf sich angewiesen. Doch haben die Verwandten dafür gesorgt, ihm eine gute Schulbildung zu Theil werden zu lassen, zuerst in der Bartels'schen Privatschule, später in dem unter Leitung des Director August stehenden Cölnischen Gymnasium in Berlin, welches in jener Zeit schon berühmt war wegen der vorzüglichen Durchbildung seiner Schüler auch nach der naturwissenschaftlichen und mathematischen Seite hin, die man dort mit der klassischen Bildung zu vereinigen wusste. E. F. August selbst ist bekannt als Verfasser einer Anzahl naturwissenschaftlicher Abhandlungen, am meisten durch das von ihm erfundene Psychrometer.

Schon früh empfing G. Wiedemann auch noch durch seinen Onkel Gruel mancherlei Anregungen physikalischer und chemischer Art; dieser Onkel betrieb später selbst ein Geschäft als Mechaniker, und war unter den jungen Physikern Berlins bekannt als ein Mann von sinnreichen Einfällen, der gern gefällig und bereit war, jungen Leuten von geringen Mitteln zu billigen und doch brauchbaren Instrumenten zu verhelfen. Ich besitze zur Zeit noch das erste Ablesefernrohr für Beobachtungen mit Spiegel und Scala, das ich von ihm erhalten habe. Sein junger Neffe aber betrieb in dieser Schulzeit nicht blos Physik, sondern wendete sich auch chemischen Versuchen zu, welche ja zum grossen Theil mit geringerem Apparat ausgeführt werden können. So sammelte er schon früh chemische Kenntnisse und Fertigkeiten, die ihm später es ermöglichten, eine Professur der physikalischen Chemie ohne erhebliche Schwierigkeiten zu übernehmen.

Von seinen Gymnasiallehrern scheint zunächst Ludwig F. W. A. Seebeck entscheidenden Einfluss auf ihn gewonnen zu haben, der durch seine eigenen optischen und akustischen

Forschungen sehr bekannt geworden ist, später der Director August selbst und daneben der Chemiker Robert Hagen.

Auf der Universität vervollständigte er vor allem seine Kenntniss der Hülfsfächer für die Physik. Er studirte eingehend Chemie bei Heinrich Rose und im Privatlaboratorium des Dr. Sonnenschein, Mathematik bei Joachimsthal, Dirichlet. Erst später besuchte er die anregenden Vorlesungen von G. Magnus, Dove, E. Mitscherlich, dessen älteste Tochter Clara er im Jahre 1851 heimführte.

G. Magnus hatte in jenen Jahren, um das Interesse der jungen Talente für Physik mehr zu erwecken, Abende in seinem Hause eingerichtet, in denen er mit ihnen Besprechungen und Berichterstattungen über physikalische Fragen abhielt, aus welchen Uebungen später die Keime der Berliner physikalischen Gesellschaft hervorgegangen sind. Den eifrigsten unter den jungen Leuten, die er auf diese Weise kennen lernte, öffnete Magnus auch in höchst liberaler Weise sein eigenes Privatlaboratorium, neben welchem es damals weder für Physik noch für Chemie ein öffentliches, vom Staate unterhaltenes Laboratorium in Berlin gab. Unter denjenigen, welchen diese Vergünstigung zu Theil wurde, befand sich auch G. Wiedemann, und er benutzte diese ausgezeichnete Gelegenheit, um dort seine Arbeit über das Biuret zu vollenden, die ihm später 1847 den Stoff zu seiner Dissertation gab. Ich selbst lernte ihn dort im Winter 1847, wo ich mich in Berlin zur Absolvirung meines medicinischen Staatsexamens aufhielt, zuerst kennen, da Magnus mich aufgefordert hatte, einige meiner Versuche über die Rolle der Weinhefe in der weinigen Gährung bei ihm zu wiederholen.

Vorlesungen über mathematische Physik gab es damals noch nicht an der Berliner Universität, im Gegentheil strebte Magnus grundsätzlich danach, die Experimentalphysik und die mathematische Physik streng voneinander getrennt zu halten. Die deutsche Naturwissenschaft litt damals noch unter dem abschreckenden Eindruck, den die Ausschweifungen der

Hegel-Schelling'schen Naturphilosophie zurückgelassen hatten und ging allen Betrachtungen aus dem Wege, die über die unmittelbar wahrnehmbaren Thatsachen hinauszugehen schienen. Herr G. Wiedemann und ich selbst, die wir doch das Streben hatten, angeregt durch Gauss' magnetische Untersuchungen, etwas von mathematischer Physik zu erfahren, haben uns deshalb zusammengethan, um einige Werke von Poisson, namentlich die von ihm entwickelte Theorie der Elasticität privatim gemeinsam zu studiren, was wir sehr regelmässig und mit vielem Nutzen gethan haben.

Nach seiner Promotion arbeitete er zunächst für sich allein weiter mit der Absicht, sich an der Berliner Universität als Docent zu habilitiren. Er fand die Unterschiede der Electricitätsleitung an der Oberfläche verschiedener Krystalle ¹⁾, und führte Messungen aus über die von Faraday kurz zuvor entdeckte Drehung der Polarisationssebene des Lichtes verschiedener Wellenlänge durch die magnetischen Kräfte des galvanischen Stromes. Die Ergebnisse der letzteren Arbeit benutzte er als Habilitationsarbeit 1850. ²⁾ Er bestätigte darin das von Faraday aufgestellte Gesetz, dass die Drehung der Stromstärke proportional sei, und bei natürlich drehenden Flüssigkeiten auch dem schon vorhandenen natürlichen Drehvermögen der Substanz proportional, während sich übrigens kein für alle Substanzen gültiges Gesetz über die Abhängigkeit zwischen magnetischer Drehung und Wellenlänge, wie es Biot gesucht hatte, herausstellte.

Es folgten die Messungen der relativen Wärmeleitfähigkeit der Metalle mit Dr. R. Franz zusammen ausgeführt, welche die nahe Uebereinstimmung derselben mit der Leitfähigkeit derselben Stoffe für electriche Ströme erkennen liessen. ³⁾ Weitere Versuche über electriche Endosmose und

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **76.** p. 404. 1849; **77.** p. 534. 1849.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82.** p. 215. 1851.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **89.** p. 497. 1853.

ihre Beziehungen zur Electrolyse¹⁾ folgten, welche zu dem eleganten und verhältnissmässig einfachen Ergebniss führten, dass bei verschieden dicken porösen Thonplatten, der hydrostatische Druck, welcher die Flüssigkeit in Richtung des positiven electrischen Stromes durch die Platte treibt, der Potentialdifferenz an beiden Seiten der Platte proportional ist.

Um diese Zeit begann unser Autor ausgedehnte und mühsame Untersuchungen über die gegenseitigen Analogien und Einwirkungen der Magnetisirung von Stahl und Eisen einerseits, Torsion derselben Stoffe andererseits und über den Einfluss der Temperaturveränderungen auf beide Arten von Zustandsänderungen und ihre Nachwirkungen. Diese Arbeiten²⁾, die zur Kenntniss einer grossen Zahl höchst merkwürdiger, vorher unbekannten Analogien zwischen dem Verhalten der magnetischen Correctivkraft und dem der elastischen Nachwirkung geführt haben, welche noch immer nur unvollständig dem Streben, eine vollkommen umfassende Theorie derselben zu bilden, zugänglich sind, dürfen wir wohl als vorbereitende Arbeiten für die Lehre vom Galvanismus und Electromagnetismus betrachten, dessen erste Auflage 1860 zu erscheinen begann, für welches Werk unser Autor eine Sammlung literarischer Vorstudien schon zehn Jahre früher anzulegen begonnen hatte. Die zweite Auflage dieses Buches erschien 1872 und 1873, wobei der zweite Theil sich in zwei Abtheilungen spaltete. Dasselbe erwies sich als eine sehr zweckmässige, vollständige und klare Zusammenfassung seines reichen Inhaltes und gab die erste höchst günstig aufgenommene Probe für das Geschick seines Autors als Redacteur, und die Zuverlässigkeit und Genauigkeit seiner Kenntnisse, die in der That in diesem überreichen Felde, was er dabei zu bearbeiten übernahm, auf

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99**. p. 177. 1856.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **100**. p. 235. 1857; **103**. p. 563. 1858; **106**. p. 161. 1859; **107**. p. 439. 1859; **117**. p. 92 u. 193. 1862; **117**. p. 218. 1862; **122**. p. 316. 1864; **129**. p. 616. 1866.

eigenen Anschauungen und reicher experimenteller Erfahrung beruhten.

Jetzt haben wir dasselbe Werk, auf vier Bände erweitert unter dem Titel: „*Die Lehre von der Electricität*“ von G. Wiedemann, vor uns. In neuerer Zeit sind die Schranken, welche die Lehre von den electrischen Strömen früher von den Erscheinungen der statischen Electricität zu trennen schienen und welche unseres Autors älterer Freund, Peter Riess, seinerzeit noch als durchaus unüberschreitbar betrachtete und grundsätzlich festzuhalten suchte, mehr und mehr beseitigt. Die electrischen Erscheinungen erweisen sich überall denselben durchgreifenden Gesetzen unterworfen, ob sie nun in gut leitenden Metallbarren bei kaum merklichen Spannungsunterschieden riesige Massen Electricität durch jeden Querschnitt treiben, oder aus Conductoren, in denen höchst sparsame Mengen stark zusammengedrückter Electricität gesammelt sind, hervorbrechen und fusslange Funken geben, die freilich immer noch winzige Abbilder des Blitzes sind.

Inzwischen waren die höheren Lehranstalten der Schweiz und Deutschlands auf den jungen Berliner Docenten aufmerksam geworden. Nachdem er drei Jahre docirt hatte, berief ihn die Universität Basel 1854 und zwar gleich als ordentlichen Professor der Physik. Dort blieb er neun Jahre, in engem Verkehr mit dem höchst originalen Schönlein. Um Ostern 1863 siedelte er nach Braunschweig an das dortige Polytechnikum, Collegium Carolinum, über. Dort untersuchte er die Spannkkräfte krystallwasserhaltender Salze, welche nach älteren Theorien einen Einblick in die Verwandtschaft der Salze zum Krystallwasser¹⁾ geben sollten. Daran schlossen sich Untersuchungen über das magnetische Verhalten chemischer Verbindungen.²⁾

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **135.** p. 177. 1868.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelband p. 474. 1874.

Der Nachweis der Constanz des Atommagnetismus einander analoger magnetischer Verbindungen, der Beziehung desselben zum Atomgewicht und eine Reihe dazu gehöriger Resultate war das Ergebniss dieser lange Zeit fortgesetzten Arbeiten.

Nach drei Jahren, Ostern 1866, siedelte er als Nachfolger von Eisenlohr nach Karlsruhe an das Polytechnikum über, wo ihm eine reiche Instrumentensammlung und schöne weite Räume zur Verfügung gestellt werden konnten, die ihn zu weiteren Fortsetzungen der genannten magnetischen Untersuchungen veranlassten, an die sich auch Untersuchungen über Funkenentladungen anschlossen, die er im Verein mit Dr. Rühlmann¹⁾ durchführte.

Dort fiel ihm auch die Aufgabe zu, im Auftrage der Regierung die meteorologischen Stationen in Baden einzurichten und die Beobachtungen an denselben zu beaufsichtigen.

Ostern 1871 wurde er zur Uebernahme der Professur der physikalischen Chemie nach Leipzig berufen, wo er aber nach den Rücktritt von W. G. Hankel später die Professur der Physik übernahm.

In die Leipziger Zeit fallen weitere Fortsetzungen der magnetischen Untersuchungen²⁾, theils den Zusammenhang mit der Torsion betreffend, theils den mit der chemischen Zusammensetzung.³⁾

Der Fortgang W. Weber's von Leipzig stellt unserem Autor eine neue Aufgabe, welche seine Arbeitskraft für längere Zeit in Anspruch nahm. W. Weber liess bei seiner Uebersiedelung den grossen Inductionsapparat, den er geplant und mit Aufwendung grosser Geldmittel hatte construiren lassen, um die electromagnetische Widerstandseinheit nach absolutem Maasse zu bestimmen, in Leipzig zurück.

1) R. Rühlmann, Pogg. Ann. 145. p. 235 u. 364. 1872.

2) G. Wiedemann, Wied. Ann. 7. p. 496. (Torsion) 1879.

3) G. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 45. 1878; 27. p. 376. 1886; 32. p. 452. 1887.

G. Wiedemann übernahm es, diese Arbeit nach mannigfachen Verbesserungen des Apparates und der Methode bis zu Ende durchzuführen und hat den Werth $1 \text{ Ohm} = 1,0626 \text{ m. Hg}$ gefunden, welches von dem jetzt als wahrscheinlichsten betrachteten Werthe $1 \text{ Ohm} = 1,06274$ kaum abweicht, und nur um Decimalen, die nicht mehr als sicher betrachtet werden können.¹⁾

Im Jahre 1877 starb Poggendorff, und der Verleger der Annalen, der seitdem auch verstorbene Johann Ambrosius Barth, wandte sich mit richtigem Takt an G. Wiedemann mit dem Ersuchen, die Redaction der „Annalen der Physik und Chemie“ seinerseits zu übernehmen, die er in der That seit jener Zeit ohne Unterbrechung geführt hat, im wesentlichen in demselben Geiste, wie es Poggendorff vor ihm gethan. Einige Aenderungen in der Haltung des Journals machte das ausserordentliche Anwachsen des Stoffes nothwendig, und der Umstand, dass neben den Annalen inhaltreiche andere Zeitschriften für eine Reihe von Zweigen der Naturwissenschaften sich entwickelten, welche grosse Theile des Stoffes aufnahmen, den früher die Annalen mit umfasst hatten, so für Chemie, Mineralogie, Meteorologie, physikalische Chemie.

Auch darin trat eine wesentliche Aenderung ein, die aber nicht mehr zu vermeiden war, dass in Poggendorff's Zeit die Annalen ein ziemlich vollständiges Repertorium aller wichtigen physikalischen Arbeiten bildeten, indem jener auch ausgedehnte Uebersetzungen von Arbeiten aufnahm, die in anderen europäischen Sprachen erschienen waren. Die Zahl der deutschen Arbeiten ist allmählich so gewachsen, dass schon diese allein nur noch mit Auswahl aufgenommen werden können und manch werthvoller Aufsatz zurückgewiesen werden muss, der zu viel Platz einnehmen würde, oder mehr den Hilfs-

1) G. Wiedemann, Abhandl. der Berl. Akad. 1884. — Wied. Ann. 42. p. 227. 1891.

wissenschaften der Physik angehört, oder mehr theoretische Vermuthungen als Thatsachen enthält; Uebersetzungen können nur noch sehr selten und nur in ganz besonders wichtigen Fällen Platz finden.

In dieser Beziehung sucht man die Vollständigkeit der Uebersicht der physikalischen Literatur, wie sie früher durch den Inhalt der Annalen selbst gegeben wurde, durch die ihnen angefügten Beiblätter zu erreichen, an deren Redaction sich G. Wiedemann ebenfalls betheiligt, wenn auch die Hauptarbeit dabei dem Sohne zufällt.

Wünschen wir dem Autor in seinem eigenen Interesse, wie in dem der deutschen Wissenschaft, noch eine lange ungestörte Wirksamkeit.

Die Vereinigung der Eigenschaften, welche zu einem guten Redacteur eines wissenschaftlichen Journals gehören, ist gerade unter uns keine sehr häufige. Ausgebreitete Kenntniss und lebhaftes Interesse an der Wissenschaft sind unumgänglich nöthig, wie auch viel eigene Erfahrung in den experimentellen Methoden, und doch darf dieses Interesse niemals die mehr mechanische Arbeit und strenge Regelmässigkeit und Unparteilichkeit der Redaction stören, oder die Aufmerksamkeit zu einseitig absorbiren. Auch die Abwägung zwischen den Interessen des Leserkreises und denjenigen der einzelnen Autoren, welche mühsam ausgearbeitete Aufsätze nun auch gedruckt sehen möchten, ist oft sehr schwer, der Billigkeit gemäss durchzuführen. Unter solchen Vorkommnissen ist das Amt des Redacteurs mitunter ein recht dorniges. Allen Ansprüchen gegenüber es immer recht machen, wird niemandem möglich sein, und es wird kaum ein anderes Verdict über solche Fragen zu ziehen sein, als das, welches aus der Verbreitung der Zeitschrift und dem Anwachsen ihres Stoffes folgt, und das scheint mir für G. Wiedemann ausserordentlich günstig auszufallen.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 50.

**1. Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasver-
dünnten Räumen unter dem Einflusse rasch
wechselnder electricischer Felder;
von H. Ebert und E. Wiedemann.**

(Im Auszuge mitgetheilt in den Sitzungsber. der Physik. Med. Soc. zu
Erlangen am 8. Febr. 1892.)¹⁾

(Hierzu Taf. I.)

Einleitung.

Die im Folgenden beschriebenen und discutirten Versuche sollen zur Aufklärung der noch sehr räthselhaften Leuchterscheinungen beitragen, welche verdünnte Gase aufweisen, wenn sie von electricischen Entladungen durchsetzt werden. In einer Reihe früherer Arbeiten haben wir hervorgehoben, dass der oscillatorische Charakter solcher Entladungen einen wesent-

1) Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Elisabeth Thompson Fund in Boston ausgeführt. Wir danken den Verwaltern desselben auch an dieser Stelle für die uns erwiesene Liberalität. — Die hauptsächlichsten der im Folgenden mitgetheilten Erscheinungen sind bereits kurz in den Sitzungsberichten der Erlanger Societas Physico-Medica veröffentlicht; leider hat sich die definitive Publikation derselben etwas länger hingezogen, sodass unterdessen einige derselben unabhängig von uns, freilich unter wesentlich anderen Bedingungen, auch von anderer Seite erhalten und beschrieben worden sind. Meist wurde dabei einfach in der Weise verfahren, dass ein Oscillationen führender, etwa von den äusseren Belegen zweier Leydener Flaschen kommender Draht in einigen Windungen um das die verdünnten Gase enthaltende Gefäss herumgelegt wurde. Die von uns getroffene Anordnung weicht wesentlich hiervon ab und die Versuchsbedingungen sind bei uns einfacher und übersichtlicher. Wir gehen daher im Folgenden nicht auf diese später angestellten Versuchsreihen ein, wenn sie auch gelegentlich Aehnliches ergeben haben wie unsere Anordnungen.

lichen Antheil an der Ausbildung der in Entladungsröhren zu beobachtenden Erscheinungen haben muss.¹⁾

Eine Probe auf diese Anschauung besteht offenbar darin, dass man ein verdünntes Gas solchen electricischen Oscillationen direct aussetzt; dabei bilden sich in der That die auch in gewöhnlichen Entladungsröhren auftretenden Erscheinungen aus, namentlich die charakteristischen Kathodenerscheinungen, das gewöhnlich „positive Lichtsäule“ genannte Gebilde, die Dunkelräume, unter besonderen Bedingungen auch Schatten etc.; ausserdem zeigt sich aber eine Reihe neuer Erscheinungen, die unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht oder doch nur schwach auftreten. Da man ferner bei Anwendung schon fertig ausgebildeter und sehr regelmässiger Oscillationen die Versuchsbedingungen besser in der Hand hat und klarer übersehen kann, als wenn man erstere erst in den Zuleitungen oder in der Röhre selbst entstehen lässt, von der dann jeder einzelne Theil wieder als Resonator wirkt, so empfahl es sich die Entladungserscheinungen unter diesen einfachsten Bedingungen genauer zu verfolgen. Dieser Aufgabe ist die folgende Arbeit gewidmet.

In den früheren obenerwähnten Abhandlungen haben wir eingehend die Bedingungen erörtert, die zunächst im Leiterkreise erfüllt sein müssen, damit ein verdünntes Gas überhaupt durch electricische Oscillationen zum Leuchten angeregt werde. Sodann wurden gewisse allgemeine Eigenschaften der die Gase einschliessenden Gefässe, sowie der Einfluss des Gasdruckes ermittelt, welche für das Auftreten des Leuchtens an sich maassgebend sind.

Wir wenden uns jetzt zur Besprechung der *einzelnen Erscheinungen*, die in verdünnten Gasen unter dem Einflusse der electricischen Oscillationen auftreten, und zwar zunächst für den Fall, dass die Gase in Räume *ohne Metallelektroden* eingeschlossen sind.

Um die Gase zum Leuchten zu bringen, stellten wir die sie einschliessenden Gefässe in dem electricischen Felde des Endcondensators einer Lecher'schen Leitercombination auf.

1) Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann. Sitz. Ber. d. Physik.-Med. Soc. zu Erlangen, Sitzungen vom 14. Dec. 1891 und 8. Febr. 1892 u. Wied. Ann. 48. p. 549; 49. p. 1 u. p. 32. 1893.

Auf diese Weise war das Spannungsgefälle, welches sich durch das Gas hindurch ausglich, von vornherein ein für allemal fest bestimmt und wurde nicht von der Natur des Gases und dem Gasdrucke abhängig gemacht, wie es bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung der Fall ist, wo Electroden bis zu solchen Potentialen geladen werden, dass ein Durchbrechen des Gases eintritt. Bei Auflegen von nur *einer* Brücke auf die Lecher'schen Drähte an geeigneter Stelle (Ueberbrückung des Hauptknotens) werden zwei vollkommen aufeinander resonirende Leiterkreise und maximale Potentialschwankungen an den Platten des Endcondensators erhalten. Wir haben früher gezeigt, dass infolge der sehr geringen Dämpfung hierbei eine grosse Anzahl wechselnder Ladungen von nahezu derselben Stärke aufeinander folgen und haben die ihnen entsprechenden Energiemengen der Grössenordnung nach berechnet. Diese in Perioden von ca. 10^{-8} sec. wechselnden Feldspannungen regten bei uns die Gase zum Leuchten an.

I. Grundversuche.

Ehe wir zur Besprechung der Versuche im Einzelnen übergehen, möchten wir einige Betrachtungen und Grundversuche vorausschicken, welche eine allgemeinere Bedeutung haben und eine Reihe von Thatsachen vor Augen führen, auf die wir uns in der vorliegenden Arbeit öfters werden berufen müssen. Die Versuche sind sämmtlich leicht anzustellen und namentlich bei Benutzung des w. u. angegebenen sehr compendiösen kurzen Schliessungskreises bequem auch einem grösseren Auditorium vorzuführen. Zunächst galt es die *Vorgänge im Felde* in's Auge zu fassen und hier vor allem genauer die eigenthümliche Rolle hervorzuheben, welche verdünnte Gase, sobald sie zum Leuchten angeregt werden, in diesem spielen. Sodann wollen wir an einigen einfachen Versuchen das Verhältniss der neuen Entladungserscheinungen, die sich unter den von uns angewendeten Bedingungen entwickeln, zu den älteren erläutern; ferner wollen wir den Grundtypus der neuen Erscheinungen besprechen, weil wir uns dann bei der Beschreibung der Einzelercheinungen kürzer fassen können; hierbei werden die Begriffe Kathode und „positive Lichtsäule“ allgemeinere Bedeutung erhalten und wir wollen zum Schluss dieses einleitenden Abschnittes noch einige

Versuche anstellen, welche die Bedingungen für die Ausbildung dieser wesentlichsten Theile der Gasentladungen in ihrer allgemeinsten Fassung erkennen lassen.

Apparat.

Der Apparat war im wesentlichen der in Wied. Ann. 48. p. 553 beschriebene. Dass wir uns bei der Anregung der Röhren aller früheren Erfahrungen bedient haben (vgl. l. c. p. 565), braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Bei manchen Versuchsreihen befand sich stets ein Anregerrohr an dem Condensator (vgl. Wied. Ann. 49. p. 38), nachdem wir uns überzeugt hatten, dass dies auf die Erscheinung ohne wesentlichen Einfluss war. In anderen Fällen wurde die Anregeröhre nach der Anregung fortgenommen. Sprachen die Röhren von selbst an, so wurde die Anregeröhre selbstverständlich fortgelassen.

Die Erscheinungen sind bei sehr verschiedenen Dimensionen der Condensatoren und des Drahtkreises untersucht worden; der grösste Theil der unten mitgetheilten Zahlen wurde bei folgenden Dimensionen des Systems erhalten (wegen der Bezeichnungen vgl. unsere Arbeit Wied. Ann. 48. p. 564. 1893):

$$\begin{array}{lll} f_1 = 30 \times 30 \text{ cm}^2 & L = 435 \text{ cm} & r_2 = 7,5 \text{ cm.} \\ s_1 = 2,0 \text{ cm} & b = 31,5 \text{ „} & \\ l = 4 \text{ „} & a = 0,05 \text{ „} & \end{array}$$

Die Länge der Lecher'schen Drähte betrug also nur etwas über 4 m; dadurch war die Ausführung der Versuche sehr bequem.

Noch viel compendiöser wird die ganze Versuchsanordnung, wenn man die Lecher'schen Drähte zu beiden Seiten der Brücke zu Spiralen aufwickelt. Wegen der veränderten Selbstinduction ist dann die Brückenstellung noch etwas zu ändern. Wir erhielten so die charakteristischen Erscheinungen mit einem Drahtkreise, dessen Länge nur 55 cm bei 27 cm langer Brücke betrug.

Die Platten T_1 und T_2 des Condensators bestanden in vielen Fällen aus Drahtnetz, welches über Messingdrahtringe gespannt war, sodass die Erscheinungen auch axial betrachtet werden konnten.

Bringt man die evacuirten Räume *zwischen die* Condensatorplatten, so zerfallen die Erscheinungen in verschiedene mehr oder weniger scharf voneinander abgegrenzte Theile, die durch Ebenen voneinander getrennt sind, welche den Condensatorplatten parallel liegen. Um die Ausdehnung dieser verschiedenen Gebilde bei verschiedenen Plattenabständen und Drucken zu messen, wurde hinter dem Endcondensator parallel zu seiner Axe ein Metallstab mit einer Millimetertheilung befestigt, an dem durch Zahnstange und Trieb ein Diopter verschoben werden konnte, dessen durch zwei dünne parallele Drähte bestimmte Visirebene dabei parallel zu den Ebenen der Condensatorplatten und damit parallel zu den Trennungsflächen der genannten Lichterscheinungen blieb. Der Stab war soweit von den Condensatorplatten entfernt, dass er ohne Einfluss auf die Erscheinungen war.

Ausser mit der l. c. p. 553 erwähnten *grossen Influenzmaschine* haben wir auch solche von mittlerer Grösse und kleine mit einer rotirenden Scheibe verwendet und die gleichen Versuchsergebnisse erhalten.

1. Natur des Entladungsfeldes; Vertheilung der Energie in demselben.

a) Allgemeines.

Wie schon erwähnt, haben wir die verdünnten Gase in dem rasch und sehr gleichmässig wechselnden Spannungsfelde des Endcondensators eines Lecher'schen Leitersystems zum Leuchten gebracht. Bezüglich der Vertheilung der Energie in diesem Oscillationsfelde legen wir unseren Betrachtungen das Maxwell'sche Bild der in dem Condensatorfelde sich ausbildenden und verschwindenden Kraftströme zu Grunde, von denen jede von einer positiven electrostatischen Einheit der Ladung der einen Platte zu einer entsprechenden negativen Einheit auf der anderen Platte geht. Niveauflächen, deren gegenseitiger Abstand der Einheit des Potentialgefälles entspricht, theilen diese Kraftströme in Zellen, von denen jede eine halbe absolute Energieeinheit enthält. Die Anordnung dieser Energiezellen ergibt für die mittleren Theile des Condensators die XII. und für die Randpartien desselben, in denen wir ebenfalls viele Versuche angestellt haben (vgl. alle Versuche

eines später erscheinenden Abschnittes) die XI. Tafel von Maxwell's Treatise 2. Aufl. Bd. I. Von diesem Bilde sowie dem des Hrn. Poynting über die Ein- und Auswanderung dieser Energiezellen in das Feld, wenn Oscillationen auftreten, werden wir im Folgenden Gebrauch machen; dabei lassen wir zunächst ganz dahingestellt, worin der „Spannungszustand“ besteht, in den die einzelnen Theile des Feldes bei der Ladung des Condensators versetzt werden.

Der Gebrauch dieses Bildes der sich drängenden, zusammenziehenden und erweiternden Krafröhren wird uns in vielen Fällen ermöglichen die Erscheinungen sehr kurz und anschaulich zu beschreiben. —

α) Zug- und Druckspannungen im Felde; Beziehungen zur Feldenergie. Um eine sehr merkwürdige Eigenschaft der leuchtenden Gase später erklären zu können, betrachten wir die Beziehungen der Zug- und Druckspannungen, welche in einem im dielectricischen Zwangszustande befindlichen Felde auftreten, etwas näher. Alle Krafröhren suchen sich in ihrer Längsrichtung zu verkürzen; dadurch ziehen sie z. B. die positive und negative electriche Einheit, die an ihre Enden angeheftet sind, wie eine gespannte elastische Schnur gegeneinander, woraus sich die ponderomotorischen Kräfte der electrostatischen Ladungen der Körper erklären. In unserem Falle des Endcondensators ziehen sie sich zwischen die Platten desselben hinein. Diesem Bestreben in den Condensator sich hineinzudrängen wirkt aber eine Kraft senkrecht zu den Kraftlinien entgegen. Denn quer zu ihrer Längsausdehnung üben die Krafröhren einen Druck auf einander aus, sie suchen sich zu erweitern und gegenseitig zu verdrängen. Gleichgewicht tritt ein, wenn nach jeder Richtung hin die Componenten der Zugspannungen in der Längsrichtung den Componenten der Querdrucke das Gleichgewicht halten. Quer zu jeder Krafröhre wird senkrecht zu ihrer Oberfläche ein Druck P ausgeübt, der pro Flächeneinheit ist:

$$P \frac{\text{cm gr sec}^{-2}}{\text{cm}^2} = \frac{1}{8\pi} \left(H' \frac{\text{cm}^{1/2} \text{ gr}^{1/2} \text{ sec}^{-1}}{\text{cm}} \right)^2$$

wo H' die „Feldstärke“ an der betreffenden Stelle, d. h. der Po-

tentialgradient pro Längeneinheit, in der Richtung der Kraft-
röhre gemessen, ist.

Um ein Urtheil darüber zu erhalten wie gross bei unseren Versuchen etwa dieser Druck ist, knüpfen wir an das numerische Beispiel an, welches wir in unserer früheren Arbeit, Wied. Ann. 49 p. 22, mitgetheilt haben. Dort erhielten wir noch deutlich wahrnehmbares Leuchten in einem Felde, in dessen homogenstem Theil die Feldstärke $F = 0,1 \text{ cm}^{-1/2} \text{ gr}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$ war. Folglich war hier der Druck $P = 1/8 \pi \cdot 1/100 \text{ cm}^{-1} \text{ gr sec}^{-2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Dyne pro Quadratcentimeter}$. Durch diesen Druck werden die Krafttröhren in den inneren Theil des Feldes hineingedrückt, falls dort die einer Kraftlinie entsprechende Energie verschwindet. Beiläufig bemerkt sei, dass dieser Druck etwa 10^4 bis 10^5 mal kleiner ist als die von uns verwendeten Gasdrucke in den evacuirten Räumen.

Dieser Druck steht, wie bekannt, in einer bemerkenswerthen Beziehung zu dem in jedem Volumenelemente enthaltenen Vorrath an Energie, zu der man gelangen kann ohne irgend eine bestimmtere Vorstellung über die Vorgänge einzuführen, welche das Medium im Polarisationszustand befähigen, diesem Ueberdruck quer zu den Krafttröhren das Gleichgewicht zu halten. Wir wollen direct an den bei unseren Versuchen vorliegenden Fall anknüpfen. Die Radien der kreisförmigen Platten des Endcondensators hatten wir mit r_2 bezeichnet, ihren Abstand mit ϵ_2 ; die Capacität war daher auch bei Oscillationen nahe bestimmt durch $C = r_2^2/4\epsilon_2$. Sind die Platten bis zu dem Potentiale $+V$ resp. $-V$ geladen, so sind auf den Platten die Electricitätsmengen $+CV$ resp. $-CV$ aufgehäuft, auf die Flächeneinheit im Inneren des Condensators würde, wenn der grösste Theil im Inneren angehäuft wäre, was wir bei der oben angezogenen Rechnung angenommen haben, daher die Menge $V/4\pi\epsilon_2$ kommen. Der Potentialgradient pro Längeneinheit oder die Feldstärke war $F = V/\epsilon_2$. In einem Kubikcentimeter ist also in dem Theile des Feldes, den wir angenähert als homogen betrachten dürfen, die Energiemenge von

$$T \frac{\text{cm}^2 \text{ gr sec}^{-2}}{\text{cm}^3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{V}{4\pi\epsilon_2} \cdot \frac{V}{\epsilon_2} \left(\frac{\text{cm}^{1/2} \text{ gr}^{1/2} \text{ sec}^{-1}}{\text{cm}} \right)^2 \text{ Ergs}$$

enthalten. Der rechtsstehende Ausdruck ist aber gerade gleich P , da wir $V/\epsilon_2 = F$ gesetzt haben.

Der Druck P ist also auch gleich einer Energie T dividirt durch das Volumen V , in dem dieselbe enthalten ist; das Medium vermag dem Krafröhrendrucke zu widerstehen, vermöge der in ihm in jeder Volumeneinheit aufgehäuften Energie.

In dem oben p. 7 angezogenen Beispiele hatten wir früher schon, Wied. Ann. 49, p. 23. 1893, die Energie pro Volumeneinheit zu $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ gr sec}^{-2} / \text{cm}^3$ bestimmt, also in der That der Grössenordnung nach vollkommen mit dem obigen Werth von P übereinstimmend, der sich ja auf die Einheit der Fläche bezog.

β) *Wanderung der Energiezellen.* Bei dem von uns angenommenen Bilde besteht der Vorgang der Ladung und Entladung des Condensators in einem Ein- und Auswandern der Krafröhren mit ihren Energiezellen.

Bei dieser Wanderung der Krafröhren bilden die Lecher'schen Drähte und die Condensatorplatten das Führende; die Energie gleitet an ihnen hin und wandert so abwechselnd aus dem Drahtkreis in den Condensator ein, als ob die Enden der Krafröhren an der Metalloberfläche festgehalten würden, eine Vorstellung, die schon Faraday mit seinen „tubes“ verband. Insofern sind die Condensatorplatten und namentlich ihre Ränder der Ausgangspunkt der Energie für die einzelnen Volumenelemente des Feldes.

Ist die Oscillation einmal eingeleitet, so haben für uns nur die Verhältnisse im Leiterkreise von der Brücke bis zum Endcondensator hin Bedeutung; alles verhält sich so, als ob ein anfangs geladener Condensator sich durch einen vollkommen metallisch geschlossenen Drahtkreis T_1, L_1, B, L_2, T_2 Fig. 1 Taf. I oscillatorisch entladet. Dabei haben wir hier den Vortheil, dass wir keine Funkenstrecke im Kreise haben, durch welche stets allerlei Störungen herbeigeführt werden (vgl. unsere 2. Arbeit, Wied. Ann. 49, p. 7. 1893). Darum folgt auch eine grosse Anzahl von sehr nahe gleichen Ladungen aufeinander; die Dämpfung ist gering. Hierin liegt der Hauptvortheil bei der Verwendung solcher in einem völlig geschlossenen mit kleiner Capacität und relativ grosser Selbstinduction versehenen Kreise entstehenden Oscillationen z. B. gegenüber den namentlich von englischen Autoren zum Studium der Entladungsvorgänge benutzten Oscillationen in dem die

äusseren Belege zweier Leydener Flaschen verbindenden Drahte, deren innere Belege durch eine Funkenstrecke mit einander communiciren. Hier hat man grosse Störungen in dem Verlaufe der Oscillationen und sehr starke Dämpfung der Schwingungen; dazu kommt noch, dass bei den Leydner Flaschen sich Rückstandswirkungen geltend machen können; in der That finden sich in keiner der bezüglichen Arbeiten die sehr typischen und charakteristischen Erscheinungen erwähnt, die bei uns immer auftreten; auch durch vergleichende Versuche haben wir uns davon überzeugt, dass unsere Methode klarere Resultate liefert.

γ) *Art der Erregung der verdünnten Gase.* Da die Endcapacität bei allen unseren Versuchen klein ist, so befinden wir uns am Endcondensator immer sehr nahe dem (Spannungs-)Bauche der Oscillation, die Strömung ist in dem Bereiche, in dem wir unsere Versuche anstellen, immer gering. Hierauf beruht es, dass für unsere Verhältnisse lediglich die Vertheilung der *Spannungen*, die sich nach electrostatischen Gesetzen richtet, in Betracht kommt, nicht aber die Gesetze der Vertheilung der *electrischen Bewegungen*, wie sie sonst bei raschen Oscillationen maassgebend sind. Dies ist besonders hervorzuheben; wir arbeiten mit Oscillationen, trotzdem finden die Vertheilungsgesetze derselben in resp. auf den Leitern, wie sie u. a. von Stefan entwickelt worden sind, nicht ohne weiteres Anwendung auf die Platten, Kugeln, Ringe etc., die wir an den Enden der Lecher'schen Drähte anhängen oder in deren Nähe aufstellen. Nach den Stefan'schen Gesetzen drängen sich Oscillationen z. B. immer nach den scharfen Rändern der Leitermassen, die von ihnen ergriffen werden, oder Metalle üben Schirmwirkungen in Bezug auf Leitertheile aus, die von den Leitern ganz oder auch nur theilweise umhüllt werden, wie das besonders bei dem Hertz'schen Versuch des „electrodynamischen Vogelkäfigs“, bei dem ein Draht von einem System von Paralleldrähten umhüllt wird, klar hervortritt. Die genannten Discussionen über electriche Oscillationen, namentlich die Stefan'schen, beziehen sich aber wesentlich auf die Vertheilung der Stromdichte; bei den Berechnungen wird vorausgesetzt, dass die Längsdimensionen des Leiters gross sind im Vergleich zu den Quersdimensionen.

Einige Versuche sollen daher zunächst die Beziehungen der von uns benutzten Anordnungen zu den bei diesen Untersuchungen benutzten klarstellen und zeigen, dass bei uns nur die wechselnden Spannungen in dem Gase, die mit dem Ein- und Austritt der Energiezellen zwischen den Condensatorplatten verbunden sind, die Ursache für die Erscheinungen sind und nicht etwa von dem Felde zwischen den Lecher'schen Paralleldrähten aus in das Gas eintretende electromagnetische Schwingungen, welche anderen Vertheilungsgesetzen folgen würden.

Versuch 1. Ein cylindrisches Rohr R (Fig. 2) mit senkrecht zur Axe an beiden Enden aufge kitteten Glasplatten wurde zwischen die beiden Condensatorplatten T_1 und T_2 gebracht und soweit evacuirt, dass es hell leuchtete. Neben R wurde dann eine ausgedehnte Metallmasse M zwischen T_1 und T_2 gebracht; das Leuchten verschwand nicht, gleichgültig wohin man M brachte, z. B. auch wenn sie schirmartig vor R gestellt wurde.¹⁾ Ja selbst wenn man die Metallmasse M durch einen Stanniolcylinder ersetzt, der den Glascylinder von allen Seiten umhüllt, tritt das Leuchten fast ebenso gut ein, wie wenn die Metallhülle nicht vorhanden ist. Der Cylinder aus Stanniol- oder Drahtnetz konnte dabei fast bis an die Condensatorplatten reichen, nur durften von ihnen keine Funken zu demselben überspringen.

Die Spannungen gleichen sich durch das Gas unbehindert aus und nur diese sind es, die das Gas zum Leuchten bringen.

Versuch 2. Ein Stanniolcylinder, der analog aussen um eine evacuirt Kugel gelegt ist und dessen Axe parallel der Axe des Condensators steht, übt keinen wesentlichen Einfluss auf die Erscheinungen aus. Das Gas in der Kugel leuchtet nach

1) Dass solche verhältnissmässig kleine Metallmassen auch in anderen Fällen nie vollkommen schirmen, liegt daran, dass sich infolge der auftretenden electrischen Oscillationen Spannungen an den Rändern ausbilden, die sich dann zum Theil auf der hinteren Fläche des Schirmes ausgleichen und hier von Neuem zur Entstehung von Schwingungen Veranlassung geben. Hierauf dürfte zum Theil das Ergebniss von Hrn. Voller (Verhandlungen des internationalen Electrotechnikercongresses. Frankfurt a. M. 1891. p. 21) beruhen, der hinter einer Blechtafel, durch die die Lecher'schen Drähte nicht isolirt gezogen sind, trotzdem lebhaft Schwingungen beobachtete.

wie vor, nur zieht sich die entstehende Lichtkugel etwas von den Wänden zurück, verwandelt sich also aus einer Kugel in eine Art Lichtcylinder. Dieser und der vorige Versuch zeigen, dass die Oscillationen nicht aus der Luft zwischen den Condensatoren, sondern von den Condensatorplatten zu dem Gase in dem betreffenden Gefässe gelangen, dass also die Metalloberflächen der Condensatoren das Führende, die Form der Erscheinungen bestimmende sind.

Versuch 3. Frühere Versuche hatten gezeigt, dass wenn man neben die Condensatorplatten ein leuchtendes Rohr aufstellt und zwischen Condensator und Rohr einen Metallschirm bringt, resp. das Rohr zwischen Condensator und Schirm aufstellt, dass dann das Leuchten erlischt; also eine Schirmwirkung stattfindet. Anders liegen die Verhältnisse, und gestalten sich die Erscheinungen, wenn man das Entladungsrohr R , zwischen die Condensatorplatten T_1 und T_2 stellt und Metallplatten M_1 und M_2 parallel zu den Platten desselben aufstellt (Fig. 3).

In diesem Falle bleibt das Leuchten vollkommen ungeändert; die Krafröhren setzen sich an der einen Seite der Platte M an und ziehen sich von den anderen aus durch das Gas; das Leuchten hört aber in dem Momente auf, wo man die beiden Platten M_1 und M_2 durch einen Draht D verbindet; denn dann ziehen sich die Krafröhren aus dem vom Gas eingenommenen Raume heraus und heften sich am Drahte an.

Dass die Gase in der That an den Stellen anleuchten, wo die Spannungen am stärksten variiren, nicht aber an den Stellen grösster Strömungsintensität (den Spannungsknoten) zeigt

Versuch 4. An ein 4 cm weites und 130 cm langes Rohr wurden conaxiale engere Ansätze angeschmolzen, in diese ein engeres Rohr gekittet und durch dieses einer der Lecher'schen Drähte zwischen primärem Condensator und Endcondensator geführt. Das weite Rohr wurde evacuirt. Befand sich dasselbe über einem Spannungsknoten, so leuchtete das Gas an den ihm entsprechenden Stellen nicht, dagegen leuchtete es an den benachbarten Stellen, wo die Spannungen schon wieder um gewisse Beträge schwankten. Um die Erscheinungen

scharf zu erhalten, ist es nöthig, die anderen zu demselben System gehörigen Knoten zu überbrücken.

Dieser Versuch entspricht dem von Hrn. L. Arons¹⁾ angestellten, bei dem beide Lecher'schen Drähte durch ein evacuirtes Rohr gezogen wurden; das Leuchten stellte sich nur an den Stellen ein, an denen die stehende electromagnetische Bewegung Spannungsbäuche aufwies.

δ) *Das Spiel der Oscillationen.* Wir erhalten mit Rücksicht auf diese Thatsachen und auf Grund der Vorstellungen, die von Faraday angebahnt, von Maxwell, Hertz, Poynting weiter ausgebaut worden sind, folgendes Bild für die Vorgänge in unserem Felde: Sind die Platten auf die maximalen Potentiale geladen, so spannen sich die Kraftröhren zwischen ihnen aus, bei geringen Plattenabständen zum grössten Theile durch den Zwischenraum hindurch (vgl. Fig. 1), bei grösseren Abständen drängen sie sich mehr und mehr aus dem Innern des Condensators heraus, das Feld hört auf, angenähert homogen zu bleiben. Bei sehr weiten Plattenabständen, oder dann, wenn wir nur eine Platte verwenden und den anderen Lecher'schen Draht in grosser Entfernung davon blind enden lassen, strahlen sie sehr nahe in gleicher Weise von beiden Seiten der Platte und namentlich dicht von ihren Rändern nach allen Seiten hin aus. Die gesammte Energie ist in Form dielectrischer Spannung im Felde aufgehäuft.

Unmittelbar, nachdem das Maximum der dielectrischen Spannung erreicht ist, dehnen sich aber die Kraftröhren quer zu ihrer Längsrichtung aus, sie erweitern sich und schieben sich aus dem Condensatorfelde heraus; es tritt Strömung ein, ein Theil der Spannungsenergie wird in magnetische Energie verwandelt, die Enden der Kraftröhren gleiten an den Drähten L_1 und L_2 (Fig. 1) hin und streben der Brücke B zu; der Condensator wird allmählich entladen. Sind die Potentiale der Platten bis auf 0 gesunken, so ist alle Spannungsenergie in electromagnetische (kinetische Energie) verwandelt; ein Theil derselben wird von der Drahtoberfläche her in Energie „ungeordneter“ Bewegung, d. h. in Wärmebewegung des Drahtmaterials verwandelt, namentlich bei B , wo die Strömung am stärk-

1) L. Arons, Wied. Ann. 45. p. 553. 1892.

sten ist (Spannungsknoten = Strömungsbauch); ein anderer Theil geht bei B infolge von Abschnürung gewisser Theile der Kraft-
röhren¹⁾ als electromagnetische Strahlung in den Raum hinaus
verloren. Dass beide Verluste zusammen genommen nicht erheb-
lich sind, zeigen die geringen Werthe der Dämpfung, die wir in
diesem Falle gefunden haben. Der grösste Theil der Kraft-
röhren geht also in den Condensator zurück, nachdem er bei B eine Re-
flexion erlitten hat, doch so, dass jetzt die Kraft-
röhrenenden, die vorhin an L_1 aus dem Condensator herausgeglitten sind, jetzt
an L_2 hin zum Condensator zurück gleiten: es erfolgt die
Umladung des Condensators. Die Kraft-
röhren drängen sich wieder zusammen, in jedem Volumenelement nimmt die
Spannung wieder zu, bis das Maximalpotential erreicht ist.
Dann erfolgt wieder ein Auswandern der Kraft-
röhren und so fort, jedenfalls tausende von Malen, ohne dass die Energie ver-
schwindend klein geworden ist, wie sich aus den von uns
früher gefundenen Zahlen für das logarithmische Decrement er-
gibt. Dabei können wir für Aus- und Einwandern, Verbreitern
und Verengern der Kraft-
röhren auch sagen: Nachlassen oder
Zunehmen des Zwangszustandes, der Spannung oder dielectri-
schen Polarisation, des „stress“ bei Maxwell.

b) Das Verhalten verdünnter Gase in dem Oscillationsfelde.

α) Einfluss der Energieschwankungen im Felde.

Bringen wir ein verdünntes Gas in den Raum, wo elec-
trische Kraft-
röhren aus- und einwandern, sich erweitern und
zusammendrängen, so bemerken wir, dass das Gas leuchtet.
Dabei sind für das Anleuchten zunächst die Grenzen maass-
gebend, innerhalb deren der Energievorrath pro Volumeneinheit
auf- und abschwankt. Dies zeigt unter anderem der folgende

Versuch 5: Die Platten des Endcondensators werden ziem-
lich weit voneinander (weiter als ihr Durchmesser beträgt) ent-
fernt. Bringt man zwischen die Platten eine electrodenlose,
evacuirt Röhre senkrecht zur Condensatoraxe in die Nähe
der einen oder der anderen Platte, so leuchtet sie sehr hell,
in der Mitte zwischen beiden Platten nur sehr schwach oder
gar nicht. In der Nähe der Platten ist infolge der Convergenz

1) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 12. 1889.

der Kraftröhren nach diesen hin die Energieänderung pro Cubikcentimeter stärker als in der Mitte des Condensators.

Die Lichterscheinung in gasverdünnten Räumen kann sich unter diesen Verhältnissen in genügend weiten Röhren sogar über sehr lange Strecken verbreiten.

Versuch 6: Die vom primären Condensator abliegenden Theile der einmal überbrückten Zuleitungsdrähte wurden divergirend weiter geführt. Sie endeten in zwei grossen kreisförmigen Blechscheiben, die etwa in $3\frac{1}{2}$ —4 m Entfernung einander parallel gegenüber standen. Zwischen dieselben wurde ein evacuirtes, 3 m langes, 3,2 cm weites Rohr mit ebenen durch Glasplatten verschlossenen Endflächen gebracht; diese Endflächen standen parallel zu den Ebenen der Blechscheiben, aber so, dass sie dieselben nirgends berührten. Sowohl wenn keine Brücke übergelegt wurde, als auch mit einer Brücke leuchtete bei lebhaftem Gang der Maschine und hinlänglich grosser primärer Funkenstrecke das Rohr sehr hell. Verkleinerte man die primäre Funkenstrecke, so zog sich das Licht nach den Enden der Röhre, d. h. nach den Condensatorplatten hin zurück und der mittlere Theil wurde dunkel.

Dies zeigt, dass ein Anleuchten des Gases nur dann stattfindet, wenn die Energie zwischen hinreichend weiten Grenzen hin- und herschwankt.

In einzelnen Fällen schienen bei diesem Versuche etwa 10 cm breite, aber sehr unstete Schichten aufzutreten, eine Erscheinung, die noch weiter zu untersuchen ist.

Hierdurch ist gezeigt, dass man auch ausgedehnte Räume ganz mit den electrischen Oscillationen erfüllen kann; wo in einem von Oscillationen erfüllten Felde ein Vacuum hergestellt wird, fangen die zurückgebliebenen Molecüle, die jetzt weniger häufig zusammenstossen, an zu leuchten, wenn sonst die Bedingungen günstig sind.

Dazu kommt hier als wesentlich unterstützender Einfluss das weiter unten eingehender discutirte Verhalten der erregten Gase, die Kraftröhren zu sich hineinzuziehen. Während zunächst die Kraftröhren bei so weiten Plattenabständen, wie den hier angegebenen, beinahe so divergiren, als ob die andere Platte gar nicht vorhanden wäre, ziehen sie sich, sowie das Leuchten beginnt, in das Gas hinein und führen so eine genügende

Menge Energie auch den Theilen des Gasraumes zu, in denen die Energie pro ccm bei gewöhnlicher electostatischer Vertheilung fast unmerklich gering sein würde.

Als wesentliche und allgemeinste Bedingungen des Anleuchtens finden wir also zunächst, dass sich die durch das Gas hindurchziehenden Energiezellen erweitern und quer durch dasselbe hindurchschieben, wieder eintreten u. s. f., und zwar muss dies schnell, bei uns etwa mit der Periode 10^{-8} sec. geschehen.¹⁾ Dass übrigens allgemein bei Spannungen und Entspannungen ein Aufleuchten stattfindet, wenn nur die Potentiale, also der eigentliche Zug oder Zwang („stress“) genügend hoch sind, zeigen die Versuche von Tesla. Statt das Feld variiren zu lassen, kann man auch den evacuirten Gasraum durch ein Feld von bestimmter Vertheilung sich bewegen, z. B. eine Röhre rotiren lassen, wie es Hr. Lehmann gethan hat; das Gas leuchtet dann an, aber ohne die charakteristische Sonderung und Anordnung der einzelnen Lichtgebilde zu zeigen.

Versuch 7: Kommt man mit einer evacuirten electrodenlosen weiten Röhre von aussen her in das Spannungsfeld, so leuchtet sie ganz plötzlich an und zwar, wenn Rohr und Condensatoraxe parallel sind und der Condensator nicht zu eng ist, durch das ganze Rohr hindurch gleichmässig; die Helligkeitssteigerung, die man durch weiteres Annähern der Röhre an den Condensator herbeiführen kann, ist verhältnissmässig gering. Wenn also an einer Stelle nur die Bedingungen des Leuchtens erfüllt sind, so wird die ganze Gasmasse plötzlich in den Leuchtprocess hineingezogen, was für die Erklärung desselben von grosser Bedeutung ist (vgl. w. u.).

β) Grenzen der Anregbarkeit verdünnter Gase. Bei verhältnissmässig hohen Drucken (etwa 1—10 mm), d. h. bei einer relativ grossen Anzahl von Molecülen in der Volumeneinheit, ist das Leuchten sehr hell und zeigt für die verschiedenen Gase verschiedene Farben mit den charakteristischen Spectren; Wasserstoff giebt hier bei der geringen Energiemenge, welche zur Anregung nöthig ist, immer das Bandenspectrum. Sinkt der Druck, so wird die gesammte Lichtemission geringer,

1) Ueber die speciellen Bedingungen vergleiche unsere früheren Arbeiten namentlich Wied. Ann. 48. p. 565. 1893.

die Farbe geht bei allen Gasfüllungen zuletzt in ein blasses Weiss über; das Spectroskop zeigt, dass nur noch der unvermeidliche Quecksilberdampf das Leuchten übernimmt. Soweit die bisherigen Versuche reichen, kann das Leuchten bis zu den niedrigsten mit der Quecksilberluftpumpe überhaupt erreichbaren Drucken erhalten werden, sofern alle Störungen fern gehalten werden; wir lernen im folgenden Versuch eine Ursache kennen, welche in engen Gefässen sehr bald das Licht erlöschen lässt.

Versuch 8: An den beiden Armen (Fig. 4) eines *T*-Stückes waren zwei Kugeln K_1 und K_2 von resp. 8 und 3 cm Durchmesser so angesetzt, dass sie durch Drehen des Schriffes *S* abwechselnd zwischen die Platten des Condensators gebracht werden konnten. Die letzteren wurden stets bis fast an die Kugeln unter gleichzeitigem Verstellen der Brücke geschoben. Die kleine Kugel erlosch beim Evacuiren bei einem Drucke, bei dem die grössere noch hell leuchtete. Brachte man die grössere Kugel zwischen die Condensatorplatten, so setzte sich das Leuchten durch das Ansatzrohr *B* bis in die kleine Kugel fort. Das Gas in derselben leuchtete also, sobald es sich nicht gerade zwischen den beiden Condensatorplatten befand. Es ist dies ein deutlicher Beweis dafür, dass nicht in dem zu niedrigen Drucke die Ursache für das Erlöschen des Lichtes lag, sondern in Vorgängen, die von den den Condensatorplatten zunächst liegenden Stellen des Gasraumes ausgehen.

Je weiter die Gefässe sind, bei um so tieferen Drucken findet ein Leuchten statt und zwar dann bei allen Brückenstellungen. Die dabei oft sehr geringen Energiemengen, welche dem Gase zugeführt werden, genügen, um die wenigen noch vorhandenen Molecüle zum Anleuchten zu bringen, die ausserdem hierzu um so geeigneter sind, je länger sie sich auf der freien Wegstrecke befinden (vgl. Wied. Ann. 49. p. 46. 1893).

γ) Ablenkung der Kraftröhren. Treten die Kraftröhren durch die Glaswand unserer Gefässe in das Innere der gasverdünnten Räume ein, so erfahren sie in der Wand in Folge der geänderten Dielectricitätsconstante eine Ablenkung, wir können aber annehmen, dass sie im Gas zunächst, d. h. so lange das Gas nicht leuchtet, gerade so verlaufen als ob auch hier Luft vom Drucke der umgebenden Zimmerluft vorhanden

wäre. Da die Wände innen und aussen parallele Begrenzungsflächen haben, so wird auch die in ihnen nach dem Geste $tg \alpha = k tg \beta$ erfolgende Ablenkung¹⁾ ausser an den unstetig gekrümmten Stellen keinen merkbaren Einfluss haben. Dagegen waren Besonderheiten im Innern aller Kanten, also z. B. an den inneren Rändern der durch ebene Endplatten geschlossenen Cylinder, der kastenförmigen Glasgefässe, die wir weiter unten verwenden, von vornherein zu erwarten.

c) Einfluss des Leuchtens der verdünnten Gase auf die Vertheilung der Feldenergie.

Sowie die verdünnten Gase beginnen unter dem Einfluss der wechselnden Feldspannungen zu leuchten, „anzusprechen“, wie wir sagen wollen, so ändert sich die Vertheilung der Energiezellen sehr wesentlich. Es ist als ob plötzlich in dem Spannungsfelde ein Leiter von bestimmter Form entstanden wäre, wie wir dies in den früheren Arbeiten, namentlich Wied. Ann. 49 p. 32. 1893, eingehend erörtert haben. Es werden dann mitten im Felde Stellen geschaffen, an denen Spannungsenergie des Feldes in andere Energieformen, vor allem auch in solche der Leuchtbewegungen transformirt wird; ähnlich wie an einem in das Feld gebrachten Leiter eine Transformation in Wärme beim Aus- und Einwandern der Energiezellen stattfinden würde. Da diese Phänomene zum Theil offenbar eine gewisse Zeit andauern (vgl. w. u.), so sind schon vor der Neuladung des Condensators durch die nächste Oscillation gewisse Bedingungen im Felde gegeben, welche für die Energievertheilung und damit auch den Weg der einwandernden Energiezellen von maassgebender Bedeutung sind, da sich zeigt, dass vornehmlich diejenigen Partien des Feldes zu der genannten Absorption befähigt sind, wo diese schon in bestimmtem Grade stattgefunden hat. Wir werden im Folgenden vielfach Beispiele eigenthümlicher Vertheilung der Lichtsäulen antreffen, die nur hierdurch erklärlich werden. Wir müssen daher festhalten: Ein Condensatorfeld, in dem sich ein Glasgefäss mit einem verdünnten Gase befindet, das nicht leuchtet, zeigt im allgemeinen den gewöhnlichen Krafröhrenverlauf und wird durch die oben angeführten Diagramme Maxwell's sehr an-

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricitätslehre. 4. p. 1128. 3. Aufl. 1885.

genähert dargestellt; sowie das Gas „anspricht“ ändert sich der Kraftrohrenverlauf ziemlich bedeutend und zwar nicht nur im verdünnten Gase selbst, sondern auch im ganzen Felde, wie unsere früheren Versuche zeigen¹⁾; dies ist auch noch nach einer, wenn auch nur kurzen Zeit nach der ersten Erregung der Fall.

Diese Veränderung der Energievertheilung in dem electrischen Felde durch ein leuchtendes Gas erfolgt nun in zweierlei Weise:

1) *Die Kraftlinien drängen sich quer zu ihrer Längsrichtung zu dem leuchtenden Gase hin*; der Grund liegt in dem durch die Strahlung des Gases bedingten Energieverluste.

2) *Die Kraftlinien heften sich an die Valenzladungen der im Gase dissociirten Molecüle an*; dadurch werden sie in der Längsrichtung in das Gas hineingezogen und ihre Energie zu entfernten Theilen desselben geführt.

Wir werden zeigen, dass sich hierdurch eine grosse Reihe eigenthümlicher Erscheinungen, die die verdünnten Gase in unseren Oscillationsfeldern aufweisen, erklären; wir wollen daher beide etwas ausführlicher erläutern und durch entsprechende Rechnungen und Versuche stützen.

d) Umwandlung der Feldenergie in Leuchtenergie und dadurch bedingte Eigenschaften der Gase als Leiter.

α) Vergleichung der Grösse der Energie im Felde eines Condensators und der vom leuchtenden Gase ausgestrahlten Energie. Es fragt sich: Wie lässt sich dieses eigenthümliche Verhalten der leuchtenden Gase, die Energiezellen zu sich hinzuziehen und dadurch wie ein Leiter im Felde zu wirken, erklären? Können wir in dem Leuchtprocess der Gase eine Ursache finden, die dieses Eingreifen eines leuchtenden Gases in den Energieverlauf des Feldes erklärt, wie es ausser den hier angeführten Versuchen besonders bei den in unserer letzten Arbeit eingehend beschriebenen Schirmwirkungen der mit leuchtenden Gasen erfüllten Röhren hervortritt.

Wir haben oben p. 7 näher ausgeführt, wie die in einer Kraftrohre enthaltene Energie sie befähigt, ihre Gestalt dem

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 49. p. 24. 1893.

Seitendrucke der umgebenden Kraftröhren gegenüber zu bewahren. Nehmen wir diese Energie fort, so muss der Seitendruck P die Kraftröhre verengern und sie vollständig aus dem Felde entfernen; denn es war P gleich der Energie T dividirt durch das Volumen V , nimmt T ab, so muss auch V abnehmen, wenn P gleich bleiben soll. Beginnt das Gas innerhalb einer bestimmten Kraftröhre in Folge der dort aufgehäuften Energie, die wir uns im Anschluss an Maxwell's erste Theorie¹⁾ etwa in der Form von kinetischer Energie daselbst vorhanden denken, zu leuchten, so tritt eine Energieverminderung ein; das Gas strahlt Energie aus, die ihm aus dem Energievorrath des Feldes immer wieder ersetzt wird. Es fragt sich: Ist die durch die Strahlung bedingte Energieabgabe wirklich ausreichend, um die angedeutete Wirkung hervorzubringen? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns ein Urtheil zu verschaffen suchen, wie gross die Energiemenge ist, welche während einer Halbschwingung pro Kubikcentimeter von dem leuchtenden Gase ausgestrahlt wird. Ist diese Energiemenge commensurabel mit der Energie, welche infolge der Oscillation in einem Kubikcentimeter des Feldes während einer Halbschwingung auftritt, so muss die Strahlung die genannte Wirkung wirklich hervorbringen und der Einfluss des Gases auf das Feld ist erklärt.

Die Berechnung des Strahlungsverlustes unter den von uns benutzten Bedingungen, wenigstens angenähert der Grössenordnung nach, durchzuführen gestatten die absoluten Strahlenbestimmungen, welche einer von uns²⁾ schon vor längerer Zeit für den Natriumdampf durchgeführt hat. Hiernach ist das gesammte Emissionsvermögen des Natriums, d. h. die von 1 g Natrium in den beiden gelben Linien in der Bunsen'schen Flamme ausgestrahlte Energiemenge gleich 3210 Grammcalthorien pro Secunde. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, dass die Helligkeit des von unseren leuchtenden Gasen ausgesandten Lichtes mit dem einer Bunsenflamme, in der ein Natriumsalz verdampft, commensurabel ist. Dazu haben wir neben ein bis auf ca. $\frac{1}{1000}$ Atmosphäre ausgepumptes Rohr

1) J. Maxwell, Phil. Mag. (4) 21. p. 161, 281 u. 338. 1861.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

zwischen den Condensatorplatten die Natriumflamme gestellt und das Licht derselben durch Rauchgläser abgeschwächt. Bei diesen Vergleichen muss man im Auge behalten, dass das Gas nur während eines Bruchtheiles der Zeit leuchtet, nämlich nur während der Dauer der Entladungen oder auch nur eines Theiles der Oscillationen einer jeden Entladung, nicht aber in der Zwischenzeit; denn zwischen den einzelnen Entladungen des primären Condensators, von denen ca. 300 in der Sec. erfolgten, war das Gas völlig dunkel, wie Versuche mit einem rotirenden Spiegel ergaben. Das Natriumsalz in der Bunsenflamme leuchtet dagegen dauernd. Wir schätzten die Emission des Gases etwa zu 0,1 von der des Natriums; genauere Bestimmungen waren nicht nöthig, da es nur auf Feststellung der Grössenordnung ankam.

Wir legen diese Zahlen zu Grunde. 1 g Natrium strahlt $3,2 \cdot 10^8$ g cal oder $1,3 \cdot 10^{11}$ Ergs / Sec. aus. Da Natriumdampf (Moleculargewicht 23) rund 0,8 mal so schwer als Luft (Moleculargewicht 28,9) von der gleichen Temperatur und unter demselben Druck ist, und 1 ccm Luft bei Zimmertemperatur und 760 ca. $1,3 \cdot 10^{-3}$ g wiegt, so würde 1 ccm Natriumdampf unter den gleichen Bedingungen ca. $1,04 \cdot 10^{-3}$ g wiegen und bei einer Verdünnung von 1/1000 Atmosphäre $1,04 \cdot 10^{-6}$ g. Dies sind aber nahezu die Bedingungen unter denen das Gas leuchtet, denn wir dürfen annehmen, dass seine Temperatur in den weiten Räumen trotz seines hellen Leuchtens unter dem Einflusse der Entladungen nicht sehr hoch ist.¹⁾

1 ccm Natriumdampf würde also unter den genannten Bedingungen einen Strahlungseffect aufweisen von $1,04 \cdot 10^{-6} \times 1,3 \cdot 10^{11} = 1,35 \cdot 10^6$ Secundenenergys. Während einer Halbschwingung, deren Dauer wir zu rund 10^{-8} Sec. annehmen können, würde das Natrium also $1,35 \cdot 10^{-3}$ Ergs ausstrahlen. Wir schätzten die Strahlung unseres Gases zu $\frac{1}{10}$ von der des Natriums; eher dürfte sie noch grösser sein. Wir finden also:

Durch unser leuchtendes Gas werden während jeder Halbschwingung mindestens ca. $1,35 \cdot 10^{-4}$ Ergs Energie nach allen Seiten aus jedem Kubikcentimeter fortgestrahlt.

Für einen Fall, bei dem die Feldenergie freilich besonders

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 298, 1879.

klein war¹⁾, berechneten wir oben, die in jedem Kubikcentimeter des Feldes während einer Halbschwingung auftretende Energie zu $3,5 \cdot 10^{-4}$ Ergs.

Der vom Gase durch Strahlung zerstreute Antheil an Energie ist also vollkommen commensurabel mit dem, der überhaupt in dem Felde auftritt. Das Leuchten eines Gases ist also eine vollkommen hinreichende Ursache für Verminderungen des Druckes in den Krafttröhren und damit für Verschiebungen der Krafttröhren in dem Felde, da dadurch die im Innern einzelner derselben vorhandene Energie verausgabt wird.

Es könnte sogar scheinen, als ergäbe sich aus dem relativ grossen Betrage, den die Strahlung gegenüber der gesamten Feldenergie überhaupt hat, eine gewisse Schwierigkeit; es könnte scheinen als müssten hierdurch die Schwingungen sehr rasch gedämpft werden, was jedoch nicht der Fall ist (vgl. Wied. Ann. 49. p. 20. 1893). Dabei ist aber folgendes zu beachten: erstens nimmt das leuchtende Gas immer nur einen kleinen Theil des Feldes ein; würde dasselbe selbst den ganzen Raum zwischen den Condensatorplatten erfüllen, so blieben doch immer noch die ausgedehnten Randpartien übrig, die nicht mit leuchtendem Gas erfüllt sind; und bei den grossen Plattenabständen, die wir verwenden, liegt weitaus der grösste Theil der Energie selbst beim Maximum der Ladung ausserhalb des Plattenzwischenraumes. Zweitens haben wir in dem ganzen Leitersystem, namentlich aber in dem primären Condensator, der ja mit unserem System fortwährend verbunden bleibt, gewissermaassen ein Energiemagazin, aus dem eventuelle Verluste immer wieder gedeckt werden. Die in dem Kreise S_1, L_1, B, L_2, S_2 Fig. 1 Wied. Ann. 48. p. 555. 1893 lange fort-dauernde Schwingung regt den resonirenden Kreis $T_1 L_1 B L_2 T_2$ immer wieder an. Die Capacität des Endcondensators ist aber (bei uns) immer klein gegen die des Hauptcondensators, daher eine nahezu ungeänderte Dämpfung in dem Endkreise, wenn auch in diesem ein Gasraum fortwährend Energie aufnimmt und ausstrahlt. Die Verluste an electromagnetischer Strahlung und Wärme in der Umgebung der Brücke B sind wahrscheinlich viel grösser.

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 49. p. 23. 1893.

Dass aber wirklich der Betrag, den ein leuchtendes Gas dem Felde entzieht, nicht verschwindend klein ist, zeigte der Versuch, mit dem gegabelten Lecher'schen Drähten und den beiden einander parallel geschalteten Endcondensatoren in unserer früheren Arbeit (Wied. Ann. 49. p. 24. 1893).

β) Definition der Eigenschaften eines Gases als Leiter.

Nach der eben vertretenen Ansicht haben wir ein „leuchtendes Gas“ aufzufassen als einen Körper, in dem fortwährend elektrische Feldenergie in eine andere Energieform (hier Strahlung) transformirt wird; als nothwendige Folgeerscheinung hiervon sehen wir die Krafröhren sich gegen das Gas hin zusammenziehen und in dieses hineinwandern. Hierdurch ist ein leuchtendes Gas parallel gestellt einem gewöhnlichen Leiter; denn die gesammte Leiterreihe eines geschlossenen, galvanischen Stromes ist zu definiren als ein zweifach zusammenhängendes System von Körpern, in denen fortwährend Feldenergie in eine andere Energieform (hier Wärmebewegung) transformirt wird; die Krafröhren ziehen sich um den Leiter zusammen, die Energiezellen wandern von allen Seiten her in den Leiter ein, wie dies Hr. Poynting näher ausgeführt hat.

Hierin besteht also eine vollkommene Analogie eines leuchtenden Gases mit einem gewöhnlichen Leiter, und in diesem Sinne möchten auch wir von einer „Leitfähigkeit eines leuchtenden Gases“ sprechen.

- e) Electricische Eigenschaften dissociirter Gase und dadurch bedingtes Hineinziehen von Krafröhren in ein leuchtendes Gas.

α) Die charakteristischen Erscheinungen. Noch in ganz anderer Weise als den Seitendruck der Krafröhren vermindernd wirkt ein leuchtendes Gas auf die Energievertheilung des Feldes verändernd ein: Bringen wir einen Theil eines ausgedehnten, röhrenförmigen evacuirten Raumes in das Feld, so folgt die Energie dem leuchtenden Gase und das Leuchten erstreckt sich dadurch weit in Theile des Feldes hinein, in denen ohne eine solche Vermittelung schon leuchtender Gase ein Anleuchten sicher nicht stattfinden würde; wir haben also hier ein Hineinziehen von Krafröhren *längs* ihrer Erstreckung und ein Anheften ihrer sonst an den Condensatoren

liegenden Enden an entfernte Teile des Gases. Um die Erscheinungen klar hervortreten zu lassen, beschreiben wir zunächst einige Versuche:

Versuch 9: Ein 175 cm langes Rohr von 1,3 cm lichter Weite wurde an die Pumpe angeschmolzen, dasselbe neben den Condensator gestellt und beide Condensatorplatten ($r_2 = 10$ cm) ungefähr in der Mitte an die Röhre angelegt. Bei hohen Drucken sieht man an den Berührungsstellen der Platten zunächst blaue Glimmlichtbündel, zwischen denen sich, durch dunkle Räume getrennt, die röthliche Lichtbrücke ausspannt (vgl. w. u. p. 40). Nach aussen setzen sich zunächst gleichfalls durch dunkle Räume von den Glimmlichtstrahlen getrennt, röthliche Lichtsäulen an, die in das Gas hinein sich verbreiten. Die Länge l dieser Lichtsäulen haben wir gemessen. Die Länge des ganzen Lichtgebildes sei L . Bei abnehmenden Drucken dehnt sich die Lichtsäule aus, wobei zugleich die Dunkelräume weniger scharf werden; es treten die weiter unten erwähnten Einschnürungen in der Nähe der Platten ein etc.

Die Länge L der Lichtsäule hängt dabei nur in geringem Maasse von der Entfernung der Condensatorplatten vom Rohr ab; entfernt man sie von demselben, so verkürzt sich die Lichtsäule, aber nicht um sehr viel; ebenso ist die Länge σ der primären Funkenstrecke nur von geringem Einfluss; bei grossen Funkenstrecken schiesst die Lichtsäule gelegentlich über die mittlere Erstreckung hinaus, diese selbst ist aber wesentlich durch den Druck bestimmt. Bei Aufhebung der Brücke ist in allen Fällen die Lichtsäule kürzer und unsteter als mit Brücke. Die Abhängigkeit vom Druck lässt die folgende Tabelle erkennen:

$r_2 = 10$ cm $s_2 = 12$ „		$\sigma = 0,3$ cm	
$p = 8,37$ mm	$l = 4$ cm	$L = 20$ cm	
1,57	15,5	43	
0,54	26,5	65	
0,19	37	86	
0,091	41,5	95	
0,023	43	98	

Man sieht, wie sich die Ausdehnung der Leuchterscheinungen bei abnehmendem Drucke asymptotisch einem Grenzwert nähert. Bei dem letzten Druck zeigte das Spectroskop nur noch Quecksilberlinien.

Bei *sehr* niederen Drucken sind bei anliegenden Platten die Kathodenerscheinungen sehr kräftig ausgebildet; beim Entfernen der Platten verschwinden sie mehr und mehr, gleichzeitig wird aber die Lichtsäule etwas länger. Offenbar wird dann eine gewisse Energiemenge zum Anregen entfernter Rohrtheile verwendet, die im ersten Falle in den Kathodenbewegungen verbraucht wird. Die Länge der Lichtsäule wird durch die Menge der zugeführten Energie einerseits und dem namentlich durch den Druck bestimmten Verbrauch an Energie in der Lichtsäule, d. h. die Absorption, welche dieselbe ausübt, andererseits bestimmt. In der That hat sie namentlich bei niederen Drucken ganz das Aussehen eines Lichtstrahles, der in eine Substanz eindringt und diese zur Fluorescenz erregt. Nach den Ausführungen Wied. Ann. 10. p. 245. 1880 sind beide Processe in der That nahe miteinander verwandt.

Hierher gehören auch die Erscheinungen, wo die Lichtsäule von einem weiteren Rohre aus in ein engeres vordringt. Wir haben schon früher (Wied. Ann. 48. p. 566. 1893) erwähnt, dass enge Röhren an sich gar nicht oder nur sehr schwer ansprechen; stehen sie aber mit weiteren, leicht anregbaren Röhren in Verbindung, so dringt von diesen aus die Lichtsäule leicht auch in die engeren Röhren vor. Dies findet z. B. auch bei den verhältnissmässig engeren Ansatzröhren aller der weiten kugel-, cylinderförmigen oder parallelepipedischen Räumen statt, die wir genauer untersucht haben und weiter unten beschreiben; bei allen zog sich unter geeigneten Bedingungen das Licht von dem weiten Raume aus oft sehr weit in das Ansatzrohr hinein, ja drang mitunter bis zur Pumpe vor. Als Beispiel wählen wir den

Versuch 10: Jeder der Lecher'schen Drähte wurde am Ende gegabelt und zu den beiden Platten je eines Endcondensators von genau gleicher Capacität geführt. In das Feld des einen Condensators, dessen Platten also immer gleichnamig geladen waren, wurden die evacuirten Gefässe gebracht, der andere Condensator stand möglichst weit davon entfernt und diente nur dazu die Symmetrie der Lecher'schen Combination aufrecht zu erhalten. Fig. 5a zeigt den Endcondensator mit mit einem ca. 5 cm weiten, 4 cm langen, an den Enden mit Glasplatten geschlossenen Cylinder *C* zwischen seinen Platten

T_1 und T_2 , die beide von dem Lecher'schen Drahte L_1 aus geladen werden; die von T_1 und T_2 ausgehenden Linien stellen angenähert (und nur schematisch) den Verlauf der Krafröhren dar, solange das Gas nicht leuchtet; an der Aussenseite sind die Krafröhren viel dichter gedrängt, als an der Innenseite, da sie sich als gleichgerichtet aus dem Innenraum gegenseitig herausdrängen. Bei den abwechselnden Ladungen und Entladungen von T_1 und T_2 tritt innen kaum eine Schwankung in der Energie ein. Sobald aber durch die, wenn auch schwachen Energieschwankungen die Moleküle im Innern des Gases angeregt werden, so leuchtet nicht nur der cylindrische Raum selbst, sondern von ihm aus zieht sich eine Lichtsäule in das enge Ansatzrohr hinein und folgt diesem auf eine grosse Strecke. Untersucht man das Feld mit einer sehr weiten, leicht ansprechenden Röhre, so findet man, dass die Röhre längst erloschen ist, wenn man sie in Entfernungen vom Condensator bringt, in denen das Gas in dem engen Ansatzrohre noch sehr hell leuchtet; die hierzu nöthige Energie muss dem Gase also durch das Rohr selbst von dem weiten Raume C aus zugeleitet werden. Bei dem Anleuchten desselben wandert die Anregung in das enge Rohr, bringt dies zum Leuchten, macht es gleichsam zu einem Leiter, dessen eines Ende weit von den Platten entfernt ist, und das Bild für die Vertheilung der Kraftlinien ist das Fig. 5b; dementsprechend zeigt auch die Entladung das Sichhineinziehen aus dem weiten Raume C in den engeren der Ansatzröhre, wie es die Krafröhren in unserer schematischen Figur thun.

Dass wirklich die Fortpflanzung der Entladung in das Ansatzrohr von grosser Bedeutung ist, zeigt folgende Thatsache: Die Entladung ist in dem Ansatzrohr *empfindlich*. Nähert man ihr an einer Stelle den Finger, so entsteht an der diesem zugewandten Seite eine Einschnürung; geht die Einschnürung fast bis an die entgegengesetzte Wand bei fortgesetzter Annäherung, so erlischt die Entladung sogleich in dem Rohrtheile, der von dem weiten Raume C abgewendet ist. Andererseits beobachtet man sogar eine Rückwirkung der engeren Rohrtheile R auf den weiten Raum R' .

Nähert man einen gebogenen Draht dem Rohr R an einer Stelle nahe an den Metallplatten, etwa bei D in Fig. 5b, so

erlischt die Entladung auch in dem weiten cylindrischen Gefäss, die Fortsetzung der Entladung in das enge Rohr ist also für die Anregung und das Leuchten überhaupt von Bedeutung.

Es kann dies nur in der Veränderung des Verlaufes der Kraftlinien ihren Grund haben, da kurze und nicht zu enge Röhren, wenn man sie isolirt *einer* Platte nähert, nachdem die andere entfernt ist, unter dem Einfluss der auftretenden Schwankungen in den Spannungen leuchten.

Durch dieses Hineinziehen von Krafröhren in ein leuchtendes Gas kann man dasselbe sogar innerhalb eines fast vollkommen metallisch geschlossenen Raumes zum Leuchten bringen.

Versuch 11. Befestigt man bei der vorigen Anordnung eine kleine evacuirte und dann abgeschmolzene Kugel von etwa 4 cm Durchmesser *isolirt* zwischen den Platten T_1 und T_2 des einen Condensators und umhüllt diesen dann vollkommen mit Stanniol, das nur an einer Stelle eine kleine Oeffnung hat, sodass eine geschlossene Metalltrommel entsteht, so geht fast keine Krafröhre in das Innere, das Gas in der Kugel ist dunkel. Führt man aber einen zur Erde abgeleiteten Draht durch die Oeffnung, ohne deren Ränder zu berühren, in das Innere ein, so leuchtet beim Berühren die Kugel sehr hell auf. An den Draht heften sich zunächst nur einige Krafröhren an, deren Energie jedenfalls eben nur hinreicht, um einen sehr kleinen Theil der Gasmasse zum Leuchten zu bringen; ist dies aber einmal geschehen, so wird mehr Energie in das Gas hineingezogen und an entferntere Theile weitergegeben, die ganze Gasmasse leuchtet an und verhält sich nun wie eine im Innern befindliche, zur Erde abgeleitete *leitende* Kugel; ein grosser Theil der Krafröhren setzt sich nun auch an der Innenseite der nahezu geschlossenen Metalltrommel an.

Man kann die kleine Oeffnung in der Metallhülle auch noch mit einem Drahtnetz verschliessen und den Zuleitungsdraht an der Kugel selbst befestigen und durch diesen dann die Kugel zugleich im Innern halten.

Dass wirklich von einem leuchtenden Gase aus Energie in einen Raum gelangt, in den nach den electrostatischen Gesetzen sich keine Krafröhre hinziehen kann, zeigt besonders instructiv

Versuch 12: Mit einer Kugel K Fig. 5 c von 5 cm Durchmesser war durch ein engeres Rohr R von 0,8 cm lichter Weite ein 15 cm langes, 3 cm weites Rohr V verbunden, welches durch das Rohr U mit der Pumpe communicirte. Die Kugel K wurde zwischen die Platten T_1 und T_2 eines Endcondensators gebracht, dessen beide Platten mit demselben Lecher'schen Draht L_1 verbunden waren. Der Condensator wurde vollkommen mit einer Staniolhülle umgeben, die nur an einer Seite ein durch feine Drahtgaze geschlossenes Fenster FF hatte, und durch die die Röhre R hindurchging. Bei dieser Anordnung gehen die Kraftröhren zunächst alle nach aussen. Sowie das Gas in V zu leuchten anfängt, drängen sie sich hierhin zusammen und nun erfolgt auch von V aus eine Erregung der Kugel K in der Metallhülle. Man sieht, wie die Linien, auf denen ein Anleuchten stattfindet, von R aus in K eindringen; die obersten Theile der Kugel o bleiben dunkel, wie es in der Figur angedeutet ist. Die Gaskugel K verhält sich nach dem Anleuchten wie eine zur Erde abgeleitete leitende Kugel.

Dass die Anregung wirklich von V ausgeht und rückwärts durch R nach K vordringt, zeigt sich beim Ableiten des Rohres R etwa bei D . Sowie der Druck so niedrig ist, dass die schon p. 25 erwähnten Dunkelräume den Lichtfaden abschneiden, so erlischt das Leuchten. Eine ähnliche Erscheinung tritt ein, wenn man die genügend evacuirte und durch isolirte Stützen gehaltene Kugel bei D abschmilzt.; leitet man das aus der Metallhülle herausragende Röhrende zur Erde ab, so leuchtet sofort die ganze Kugel sehr lebhaft. Hier muss man durch Ableiten die Kraftröhren hineinziehen, im vorigen Falle sorgte der Energieverbrauch in den Röhren V und U für eine genügende Concentration von Kraftröhren.

Auf ein solches Hineinziehen der Kraftröhren in ein leuchtendes Gas ist z. B. auch folgende Thatsache zurückzuführen.

Versuch 13: Man stellt einen parallelepipedischen Trog, wie den Fig. 19 angegebenen, zwischen die Platten eines Condensators, sodass seine Längsaxe parallel der Condensatoraxe liegt: Er leuchtet hell. Dreht man ihn um 90° , sodass die Längsaxe senkrecht auf der Condensatoraxe steht, so leuchtet er weit schwächer. Hier werden im ersten Falle von den Enden des Troges her Energiezellen den mittleren Theilen zugeführt.

β) *Versuch einer Erklärung.* Um diese und verwandte Erscheinungen zu erklären, knüpfen wir an die Betrachtungen Wied. Ann. 49. p. 27. 1893 an, indem wir das dort erläuterte und gebrauchte Bild der Valenzverschiebungen jetzt in Verbindung bringen mit dem hier benutzten Bilde der Faraday'schen Kraftröhren.

Jede Kraftröhre geht von einer bestimmten Ladung aus, zu einer gleich grossen Ladung von entgegengesetztem Vorzeichen hin. So gehen auch von den Atomen selbst entsprechend der Valenzladung Kraftröhren aus, welche Electricitätsmengen von ca. 10^{-10} E. S. E. mit einander verbinden. Werden entgegengesetzt geladene Atome durch die electricische Anziehung ihrer Valenzladungen zu einem Molecül zusammengehalten, so verläuft die elementare Kraftröhre ganz innerhalb des Molecüles, und falls das Molecül keine freie Valenzstelle mehr hat, kann sich keine weitere Kraftröhre mehr an dasselbe ansetzen. Wie wir schon oben angedeutet haben, kann aber durch die Wirkungen der schnell wechselnden Feldspannungen selbst eine oscillatorische Verschiebung der Valenzladungen und dadurch eine Lockerung des molecularen Verbandes eintreten. So lange dieser Verband nicht gelöst wird, vermag das Molecül zwar zu leuchten, es liefert das Bandenspectrum, aber vermag noch keine Kraftröhre aus dem Felde zu sich heranzuziehen und festzuhalten. An einigen Stellen wird aber ohne Zweifel die Erregung einzelne Molecüle so günstig treffen, dass sie zerfallen; die Valenzladungen der sie zusammensetzenden Atome binden sich nicht mehr gegenseitig, und sind nun im Stande Kraftröhren aus dem Felde auf sich selbst enden zu lassen. Den hier geschilderten Vorgang erläutert Hr. J. J. Thomson sehr anschaulich in seinem Buche: „Recent researches in Electricity and Magnetism“ p. 45 ff. Die Annahme schon vorher dissociirter Molecül, die in dem Gase vorhanden sind, erleichtert die Darstellung, ist aber an sich nicht nothwendig, da die electricische Erregung sicher schon vor dem Beginn des Leuchtens im Stande ist, einzelne Molecüle zu zerlegen. So viel steht indessen fest und folgt aus den Grundanschauungen der Faraday- v. Helmholtz'schen electrochemischen Theorie, dass sich nur an dissociirte Molecüle, an „freie Ionen“ electricische Kraftröhren, die von den Conden-

satorplatten ausgehen, anheften können. Wir nehmen also der Einfachheit wegen von vornherein das Vorhandensein „freier Ionen“ in unseren der electricischen Erregung ausgesetzten Gasen an. Sie sind es, welche Energie in das Gas hineinziehen und durch Weiterverbreitung des an einer Stelle einmal begonnenen Dissociationsprocesses dieselbe weit aus dem eigentlichen Condensatorfelde hinausführen. Die Zahl der dissociirten Molecüle, die wir brauchen, um die von uns beobachteten Erscheinungen zu erklären, ist eine sehr geringe, sodass die Schwierigkeiten, die sich der Annahme „freier Ionen“ in verdünnten Gasen vielleicht bieten könnten, belanglos sind.

Wir wollen an das Beispiel des Versuches 9 anknüpfen. Wir hatten einen Kreisplattencondensator von $r_2 = 10$ cm Radius und meist $\epsilon_2 = 10$ cm Plattenabstand. Für einen solchen Condensator sind die gewöhnlichen Formeln für die Berechnung der Capacität unzureichend; wir haben früher bei der Prüfung der Cohn-Heerwagen'schen Theorie die Capacität c dieses Condensators für so rasche electricische Oscillationen, wie wir sie hier benutzen, aus Schwingungsbeobachtungen abgeleitet (Wied. Ann. 48. p. 585 1893) und $c = 5,3$ E. S. E. gefunden. Für das Potentialgefälle ergab die parallel geschaltete Funkenstrecke (nach Paschen) 13 E. S. E. Hiernach war die eine Platte beim Maximum der Ladung mit rund 35 positiven, die andere mit ebenso vielen negativen E. S. E. beladen. Wir wollen die für uns ungünstigste Annahme machen, dass diese Electricitätsmengen ausschliesslich auf den 314 qcm grossen Innenflächen unserer Platten angehäuft seien, dann geht von 1 cm² der Kraftfluss von $\frac{1}{9}$ E. S. E. aus.

Ein Atom trägt eine Ladung von ca. 10^{-10} E. S. E.; in einem Kubikcentimeter sind nach Wied. Ann. 49. p. 24 bei unseren Verdünnungen ca. $6 \cdot 10^{16}$ Molecüle enthalten. Wären diese alle dissociirt, so würden sie einen Kraftfluss von $6 \cdot 10^6$ E. S. E. aufnehmen können, oder umgekehrt: Um den gesammten von 1 cm² unserer Platten ausgehenden Kraftfluss aufzunehmen, brauchte nur der $2/10^8$ Theil der Molecüle dissociirt zu sein, ja um die sämmtlichen von einer Platte ausgehenden Kraftröhren zu sich hinzuziehen und in sich aufzunehmen, d. h. in sich enden zu lassen, brauchte in einem

einzigsten Kubikcentimeter unserer Gase nur 6/1000 000 der vorhandenen Molecüle dissociirt zu sein.

Ist also nur ein geringer Bruchtheil von Molecülen dissociirt, so reicht dies vollkommen aus um eine hinreichende Anzahl von Kraftröhren nach Stellen des Feldes hinzuziehen, wo sie sich sonst in gleicher Dichte nicht hinziehen würden; die in ihnen enthaltene Energie regt die Molecüle zum Leuchten an, gleichgültig ob diese dissociirt sind oder nicht; das Licht verbreitet sich dann in der Weise wie es die vorangehenden Versuche gezeigt haben. Dass wir neben dem Bandenspectrum nicht immer das Linienspectrum der dissociirten Molecüle sehen, liegt an der verschwindend kleinen Zahl der letzteren.

Der in früheren Arbeiten von uns geäußerte Haupteinwand gegen die Rolle, welche freie Ionen bei der Entladung spielen, nämlich das Auftreten von Bandenspectren, die den Molecülen zukommen, fällt bei der geringen Anzahl der freien Ionen fort, da die in freie Ionen zerfallenen Molecüle nicht allein leuchten, sondern im Wesentlichen nur die Aufgabe haben die Energie in gesteigertem Maasse dem Gase zuzuführen. Dadurch wird auch eine gesteigerte Anregung der Valenzschwingungen in den unzersetzten Molecülen hervorgerufen.

2. Beziehungen der hier zu beschreibenden Entladungserscheinungen zu denen in gewöhnlichen Geissler'schen Röhren.

a) Allgemeines.

Die Grunderscheinung bei allen im Folgenden zu besprechenden Versuchen die mit Rücksicht auf die besonderen Eigenschaften leuchtender Gase den electrischen Bewegungen gegenüber zu erklären sein wird, besteht in Folgendem: Setzt man ein verdünntes Gas regelmässigen Spannungsschwankungen aus, so leuchtet es, aber selbst in dem homogensten Theile des Spannungsfeldes nicht gleichförmig durch die ganze Masse, sondern es zeigt immer die Sonderung in Lichtgebilde, welche man auch in Entladungsröhren mit Electroden bemerkt und dort z. B. bei Füllung mit Luft als bläuliche Glimmlichtschicht und röthliche „positive“ Lichtsäule mit dazwischenliegendem dunklen Trennungsraum unterscheidet.

In den electrodenlosen Räumen sind es offenbar die festen

Wände des Gasraumes, und die die Kraftröhren führenden *Condensatorplatten*, welche das Bestimmende für diese Sonderung der Leuchterscheinungen sind. Da man sie gewöhnlich als Charakteristikum der negativen Electrode betrachtet, so sieht man wie hier der Kathodenbegriff eine erhebliche Erweiterung erfahren muss.

Die Erscheinungen sind immer symmetrisch, wenn der Gasraum symmetrisch ist zu der Mittelebene des Condensators, die wir im Folgenden kurz als Medianebene bezeichnen und vertical denken wollen. Wir erhalten *zwei Kathodengebilde*. Dabei aber ist das erhaltene Gebilde anders, als es sein müsste, wenn nur infolge des raschen Wechsels, dem das Auge nicht folgen kann, eine einfache Uebereinanderlagerung von Erscheinungen stattgefunden hätte, wie sie auftreten, wenn der Spannungsabfall ein einseitiger ist.

Definition: Falls ein Gas die Erscheinungen zeigt, die man gewöhnlich als positive Lichtsäule bezeichnet, so ist anzunehmen, dass es durch electriche Oscillationen zum Leuchten gebracht ist, und dass diese Erregung durch keine äusseren Umstände gestört ist. Treten Störungen auf, so geht das sogenannte positive Licht z. B. in das Glimmlicht über, eventuell kann es sich auch scheinbar in Kathodenstrahlen verwandeln, indess haben wir hier wohl eine Transformation in Oscillationen ganz anderer Art vor uns. Solche, den Charakter der Oscillationen modificirenden Umstände sind besonders zu beobachten an der Austritts- resp. Eintrittsstelle der Oscillationen in das Gas, bei Gegenwart von inneren und äusseren Electroden, einerlei, ob dieselben den Entladungsraum berühren oder nicht, an Verengerungen der Röhren etc. — Aus dieser Auffassung folgt ohne weiteres, dass man die Umwandlung des positiven Lichtes in Glimmlicht allmählich vornehmen kann. Wir wollen, um die stets eine ganz bestimmte Vorstellung einschliessende Bezeichnung positive und negative Lichtgebilde zu vermeiden, das *positive Licht* als *ungestörtes Licht* bezeichnen. Für das *negative Licht* behalten wir die indifferente Bezeichnung *Glimmlicht*, resp. *Kathodenerscheinungen* bei.

Um die Verhältnisse bei den *Erscheinungen* möglichst klar hervortreten zu lassen, möchten wir zunächst einige sehr

einfache Versuche beschreiben, welche den genannten Grundtypus der Erscheinungen in seinen allgemeinen Zügen wenigstens erkennen lassen.

Um dabei an Bekanntes anknüpfen zu können, theilen wir zuerst zwei Versuche mit Röhren mit Electroden mit.

b) Erscheinungen an Röhren mit Electroden.

Versuch 14. α) Erscheinungen bei der gewöhnlichen Anordnung.

Die Ränder der beiden Enden eines cylindrischen Rohres R (Fig. 6a, 25 cm lang, 3 cm weit) sind umgebogen und auf die Ränder ebene Metallplatten t_1 und t_2 mittelst Siegelack gekittet, an welche Metalldrähte l_1 und l_2 angelöthet sind. Durch das Ansatzrohr B communicirt das Rohr mit einer Quecksilberpumpe. Die Enden der Drähte l_1 und l_2 sind mit den Enden der Lecher'schen Drähte L_1 und L_2 (Fig. 1, Wied. Ann. 48. p. 555) verbunden; alle Brücken werden fortgenommen.

Wir verbinden weiter je eine primäre und die zugehörige secundäre Platte des primären Condensators, also S_1 und P_1 resp. S_2 und P_2 in der eben erwähnten Fig. 1 durch Drähte ρ_1 und ρ_2 und stellen endlich noch zwischen P_1 und P_2 und die Maschine einen Commutator; dadurch erhalten wir einen directen Stromkreis, bestehend aus der Influenzmaschine, den beiden Lecher'schen Drähten L_1 und L_2 und dem Entladungsröhr R .

Die Erscheinung in dem passend evacuirten Entladungsröhr ist die gewöhnliche in Fig. 6b schematisch dargestellte; der Kathode K zunächst liegt der dunkle Raum d , daran schliesst sich die Glimmlichtschicht g und der dunkle Trennungsraum n ; dann folgt die geschichtete sog. positive Lichtsäule bis zur Anode A hin. Kehren wir mittels des Commutators die Richtung des Stromes um, so kehrt sich auch die Erscheinung in der Entladungsröhre um und wir erhalten das Bild Fig. 6c.

β) Erscheinungen, wenn die Electroden je mit dem Ende eines Lecher'schen Drahtes verbunden sind. Entfernen wir jetzt die Drähte ρ_1 und ρ_2 am primären Condensator, d. h. benutzen wir die Lecher'sche Leitercombination in gewöhnlicher Weise zur Erzeugung von Oscillationen, legen wir in den Hauptknoten derselben eine Brücke auf und lassen die Funken

zwischen den Kugeln K_1 und K_2 des primären Condensators (Fig. 1. l. c.) übergehen, so werden die beiden Electrodenplatten t_1 und t_2 der Entladungsröhre abwechselnd positiv und negativ geladen, sie werden also etwa 10^8 mal in der Secunde abwechselnd zur Anode und Kathode. Man sollte erwarten, dass jetzt das Bild der Entladung aus einer Uebereinanderlagerung der beiden Bilder 6b und 6c besteht, also an beiden Platten übereinander positives und negatives Licht sich zeigt. Dies ist aber nicht der Fall, das Entladungsbild ist vielmehr das in Fig. 6d wiedergegebene.

Die Erscheinung ist vollkommen *symmetrisch*, wie wir auch den Commutator stellen.

Aber an beiden Platten ist *keine Spur von positivem Licht* zu sehen, beide zeigen alle Eigenschaften der *Kathoden*, an beiden sind dunkle Räume d_1 und d_2 vorhanden, an beiden Glimmlichtschichten g_1 und g_2 , an beiden treten Kathodenstrahlen auf, die freilich nicht von der Mitte der Platte ausgehen, sondern zunächst aus den von Rohr und Platten gebildeten Winkeln hervortreten. An die Glimmlichtschichten schliessen sich die dunklen Räume n_1 und n_2 , zwischen denen sich eine röthliche, ungeschichtete Lichtsäule u erstreckt, die in der Farbe dem früheren sog. positiven Licht entspricht. Geht man von der einen Electrode, z. B. t_1 , zu der anderen, so durchsetzt man also nacheinander den einen dunklen Kathodenraum d_1 , die eine Glimmlichtschicht g_1 , den einen Trennungsraum n_1 , die dem positiven Licht entsprechende Lichtsäule u , das wir das „ungestörte“ Licht nannten; den zweiten Trennungsraum n_2 , die zweite Glimmlichtschicht g_2 , den zweiten dunklen Kathodenraum d_2 .

Verwenden wir statt der langsam gedämpften Resonanzschwingungen des Lecher'schen Drahtsystemes die schnell gedämpften, wie sie ohne Brücke auftreten, so werden die Bilder unsymmetrisch, an der der positiven secundären Platte entsprechenden Electrode tritt etwas positives Licht auf.

Dieser Versuch zeigt also: *Unter dem Einflusse schnell wechselnder schwach gedämpfter Spannungen entsteht in dem Gasraume eine vollkommen symmetrische Lichterscheinung. Beide metallische Endplatten (Electroden) zeigen die charakteristischen Kathodenerscheinungen und nur diese.*

Die *Erklärung* für die Symmetrie der Erscheinung liegt darin, dass wir bei Anwendung einer Brücke sehr schwach gedämpfte Schwingungen zur Erregung der Gase benutzen. Sind bei der ersten Halbschwingung die Condensatorplatten T_1 und T_2 auf ein bestimmtes positives und negatives Potential $+II$ und $-II$ geladen, so sind sie bei der zweiten Halbschwingung sehr nahe auf die Potentiale $-II$ und $+II$ gebracht; beim Entstehen und Verschwinden der diesen Potentialen entsprechenden Krafttröhren muss daher bei der zweiten Halbschwingung sich an T_1 genau dasselbe zeigen, wie bei der ersten Halbschwingung an T_2 etc.

Um die Thatsache zu erklären, dass durch schnelle Oscillationen an beiden Enden eines gasverdünnten Raumes zwischen den Condensatorplatten *nur* die *Kathodenerscheinungen* hervorgerufen werden, mögen folgende Erwägungen dienen.

a) Bringt man ein gewöhnliches ziemlich weit evacuirtes Entladungsrohr mit Electroden mit seiner Kathode zwischen die Pole eines Electromagneten, so kann man die Entladung verhindern, wenn man den Electromagneten erregt. (Druck im Gas und Feldstärke passend vorausgesetzt.) Ehe also noch irgend eine Lichterscheinung im Rohr auftritt, spielen sich an der Kathode Vorgänge ab, welche der Wirkung der Magneten unterworfen sind und im vorliegenden Falle in der Weise beeinflusst werden, dass sich keine Entladung ausbilden kann.

b) Schwach gedämpfte Schwingungen bei Ueberbrückung erregen ein Gas weit stärker, als stark gedämpfte ohne Brücke. Die ersten Oscillationen bei einer Entladung müssen daher ohne das Leuchten selbst hervorzurufen, bereits das Gas in der Weise verändern, dass es durch die späteren zum Leuchten kommt. Das Gas leuchtet im ersten Fall viel heller als im zweiten.

c) Weiter zeigt sich (vgl. p. 16), dass wenn wir Räume zwischen den Condensatorplatten evacuiren, das Licht in denselben erlöscht und zwar nicht primär infolge der Verminderung der Zahl der Gasmoleküle, sondern weil die an beiden Platten sich abspielenden Bewegungen mit abnehmendem Druck immer weiter in das Gas vorrücken und sich immer stärker gegenseitig beeinflussen. Da aber die Zeiten aufeinanderfolgender Ladungen um 10^{-9} Secunden von einander abstehen, so müssen diese Bewegungen wenigstens 10^{-9} Sec. anhalten.

d) Aus allen Versuchen ergibt sich weiter mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass in den der Kathode zunächst gelegenen Theilen des Gases, d. h. an den Stellen, wo die Kraftrohren aus dem Gase in den dasselbe begrenzenden festen Körper eintreten, bis zu den Grenzen der Glimmlichtstrahlen die elektrische Energie nur wieder in entsprechende Energieformen umgewandelt werden kann und nicht etwa röthliches „ungestörtes“ Licht zu liefern vermag.

Betrachten wir nun *eine* Entladung, wenn die Brücke aufliegt (vgl. Wied. Ann. 49 p. 1), die aus einer grossen Anzahl von nahezu gleichstarken Oscillationen zusammengesetzt ist:

Durch die erste halbe Oscillation werde etwa die eine Platte T_1 des Condensators positiv, die Platte T_2 negativ geladen; dadurch entwickeln sich an der Platte T_1 Anoden-, an der Platte T_2 Kathodenzustände, erstere klingen schnell, letztere viel langsamer ab; kommt nun die zweite Halbschwingung, so kehren sich die Ladungen von T_1 und T_2 um; um T_2 besteht noch ein Kathodenzustand, der die Absorption von Energie unter Erzeugung von ungestörten Schwingungen hindert und um T_1 entsteht ein Kathodenzustand; die folgenden Halbschwingungen finden nun stets an den den Platten zunächst liegenden Theilen des Gases Bewegungszustände, die zur Ausbildung von Kathodenerscheinungen Veranlassung geben, die Anodenerscheinungen kommen an den Platten gar nicht zu Stande. Das ungestörte sogenannte positive Licht tritt nur an den von den Platten entfernten Stellen des Gases auf.

Die Kathodenerscheinungen entsprechen also länger andauernden Bewegungen, die sich an den Electroden bilden.

Dass die Lichterscheinung der *Längsrichtung des Rohres* und damit der Kraftlinien nach in Schichten von verschiedener Beschaffenheit zerfällt, hängt mit Vorgängen zusammen, die *in der Richtung der Kraftlinien* erfolgen. In der That, wenn Energie im Felde verbraucht wird, lässt nicht nur der Seitendruck der Kraftrohren nach, sondern auch die Längsspannung derselben; sie verkürzen sich und ziehen sich gegen die Condensatorplatten hin zusammen. Hierdurch ist bei den periodischen Ladungen und Entladungen der Platten eine Ursache zu longitudinal erfolgenden periodischen Zusammendrängungen gegeben. Wie wir gezeigt haben, entsprechen

die Kathodenerscheinungen relativ langanhaltenden Bewegungen, wir haben also das Auftreten der Kathodenerscheinungen ganz allgemein (dunkler Raum, Glimmlichtschicht) länger andauern- den Longitudinalbewegungen zuzuschreiben.

γ) Erscheinungen, wenn nur eine Electrode vorhanden ist, die mit dem Ende eines Lecher'schen Drahtes verbunden ist.

Versuch 15: Anstatt zweier, die Energie dem verdünnten Gase zuführenden Metallplatten, von denen die Kraftröhren bei der Spannung des Feldes ausgehen, wollen wir jetzt nur *eine* benutzen und statt diese nur auf einer Seite mit dem verdünnten Gase in Berührung zu bringen wie bei Versuch 14 wollen wir sie nunmehr von allen Seiten mit denselben umgeben. Die Versuchsanordnung ist am Besten die folgende:

In einer Drechsel'schen Waschflasche *D* Fig. 7 ist an einem durch das Glasrohr *G* gehenden und in dasselbe bis zu seinem Ende eingekitteten Drahte *r* eine kreisrunde Metallplatte *p* so befestigt, dass ihre Ebene parallel zu der Axe der Flasche steht; die Flasche ist durch die zweite Röhre *G*₁ mit der Pumpe verbunden. Das obere Ende des Drahtes ist mit dem Ende des einen der beiden Lecher'schen Drähte verbunden, der andere Lecher'sche Draht endet blind an beliebiger Stelle des Raumes. Ueberbrückt man den Hauptknoten, so tritt, wenn die Funken am primären Condensator überspringen, bei einem bestimmten Druck folgende Erscheinung auf (vgl. Fig. 8a, welche die Platte *p* in der Vorderansicht und Fig. 8b, welche sie in der Seitenansicht darstellt).¹⁾ Bei höheren Drucken (ca. 10 mm) bildet sich an den Rändern der Platten bläuliches Glimmlicht *g* aus. Durch einen dunklen Raum *n* hiervon getrennt zeigt sich röthliches Licht, welches eine strahlige Structur aufweist; die einzelnen Strahlen gehen hauptsächlich von den Rändern der Platte aus. Leitet man die Flasche *D* an irgendeiner Stelle ab, so ändert sich die Vertheilung der Strahlen, sie biegen sich nach der abgeleiteten Stelle hin, wie überhaupt das Licht, das durch prätorimirte Oscillationen erzeugt ist, einen hohen Grad von Empfind-

1) Die Einzelheiten dieser Phänomene, die Art der Ausbildung der einzelnen Theile der Entladung bei verschiedenen Drucken etc. werden wir später behandeln.

lichkeit zeigt.¹⁾ Bei tieferen Drucken hebt sich die Glimmlichtschicht mehr und mehr von der Platte ab, indem sie zugleich grössere Flächen derselben bedeckt; man erkennt dann, dass unter ihr auch hier der oben mit d bezeichnete dunkle Raum vorhanden ist, der sie von der Electrodenplatte trennt. Dagegen ist jetzt die Begrenzung gegen das röthliche Licht hin nicht mehr scharf zu erkennen und dieses selbst füllt als verwaschene röthliche Lichtwolke fast das ganze Innere der Flasche aus. Die Versuche geben ganz dieselben Resultate, welches auch die Dimensionen der Flasche sein mögen.

Auch bei diesen Versuchen ist also an der abwechselnd positiv und negativ geladenen Platte selbst nicht die Spur von positivem Lichte zu sehen, sondern sie zeigt nur die Erscheinungen einer *Kathode*. Aus diesen und zahlreichen anderen später zu besprechenden Versuchen ergibt sich der wichtige Satz:

Jede Metallplatte, die mit einem verdünnten Gase in Berührung ist und die schnell aufeinander folgenden gleichstarken positiven und negativen Ladungen, also schwach gedämpften electrischen Oscillationen ausgesetzt ist, zeigt alle Erscheinungen einer Kathode.

Ob auch die Umkehrung des Schlusses gestattet ist: „Kathoden sind solche Electroden, an denen sehr schnelle Wechsel der Ladungen auftreten“, werden wir später zu discutiren haben.

Wir haben es hier durchaus nicht mit recurrenten Strömen zu thun, die von der Metallplatte zum Glase und von dort wieder zur Metallplatte zurückgehen, wie bei gewissen Entladungen der Inductorien. Dass es keine recurrenten Entladungen sind, beweist das Verhalten derselben dem Magneten gegenüber.

Die strahlenförmige Erscheinung der röthlichen Lichtgebilde erklärt sich wie folgt:

Mit abnehmenden Drucke spricht in einem homogenen Felde ein Gas bei um so höheren Drucke an, je grösser die Schwankungen der Spannung, je grösser also an jeder Stelle die Aenderungen des electrischen Momentes sind; und je

1) Der eine von uns (Ebert) wird gelegentlich des astrophysikalischen Congresses zu Chicago die Beziehungen dieser Lichtgebilde zu gewissen strahlenförmigen kosmischen Lichterscheinungen demnächst näher erörtern.

niedriger der Druck ist, um so geringere Schwankungen der Spannungen genügen, um das Leuchten hervorzurufen; daher ist klar, dass in einem nicht homogenen Felde, wie wir es in dem letzten Versuche vor uns haben, bei höheren Drucken das Gas vornehmlich an den Stellen grösster Energievariation leuchtet. Daher bilden sich Strahlen aus, die nach rückwärts verlängert, die scharfen Kanten der Platte treffen würden. Aus den scharfen Kanten treten ja auch die Energieröhren am dichtesten aus; die Strahlen entsprechen den Richtungen, in denen die Energieröhren am engsten aneinander gedrängt sind, also Richtungen, auf denen diejenigen Volumenelemente liegen, in denen während der Oscillationen die Energie die grössten Schwankungen erfährt. Hier wird die Energie aber auch vollkommen zur Erregung der zahlreichen Molecüle verbraucht, daher tritt keine Ausbreitung nach der Seite auf, wir sehen vielmehr scharf begrenzte Strahlen sich ausbilden. Es ist sogar wahrscheinlich, dass in diese Richtungen ein Theil der benachbarten Energieröhren hineingezogen wird (vgl. p. 21), dadurch wird die Intensität der Strahlen selbst gesteigert, die Möglichkeit angeregt zu werden für die ihnen benachbarten Theile aber herabgesetzt; erstere erscheinen daher scharf begrenzt.

Stört man den Verlauf der Energieröhren durch Ableitungen, etwa durch Berühren der Glaswandungen mit dem Finger, so erscheinen auch die Strahlen verbogen.

Bei *niedrigeren* Drucken, also bei Anwesenheit einer geringen Anzahl von Molecülen, die zum Leuchten gebracht werden müssen, leuchten auch diejenigen Volumenelemente, in denen die Schwankungen an Energieinhalt geringer sind, die Strahlen werden breiter, die Lichterscheinung wird verwaschener.

3. Allgemeine Eigenschaften der neuen Entladungserscheinungen.

Durch einen dem 14. Versuche ganz analogen Versuch wollen wir nun die Haupteigenschaften der Leuchterscheinungen in Gasen, die *allseitig* von Dielectricis umschlossen sind, kurz erläutern, die Besprechung der Einzelheiten verschieben wir auf später.

a) Erscheinungen im Allgemeinen.

a) Erscheinungen in einem electrodenlosen Rohr mit Glasplatten. Versuch 16. Wir verwenden wieder das schon bei 14 benutzte Rohr R (Fig. 6), kitten aber jetzt statt der Metallplatten Glasplatten auf, schliessen an die Lecher'schen Drähte L_1 und L_2 die Platten des Endcondensator T_1 und T_2 an und stellen das Rohr R so zwischen die einander parallelen Platten T_1 und T_2 , dass seine Axe mit der des Endcondensators zusammenfällt und die Platten T_1 und T_2 die Glasplatten des Rohres nicht berühren. Wir legen die Brücke auf, bei geeignetem Druck, bei Luft ca. 1—3 mm, spricht das Rohr an, was man eventuell unter den Wied. Ann. 48. p. 565. 1893 angegebenen Maassnahmen erreicht. Der Abstand a der Platten T_1 und T_2 von dem Rohre muss grösser sein, als dass Funken auf die Glasplatten übergehen könnten. Dann findet *kein directer Electricitätsausgleich durch das Rohr* hindurch statt; der Gasraum steht lediglich unter dem Einfluss der wechselnden Feldspannungen. Nichtsdestoweniger zeigen sich genau dieselben Erscheinungen, wie in Fig. 6 d bei Metallelektroden, vor allem die sog. Kathodenerscheinungen und zwar ebenfalls an beiden Enden der Röhre.¹⁾ Dieselben sind also nicht an den Austritt von etwas gebunden, was man „Electricität“ nennen könnte, ja nicht einmal an das Vorhandensein von Metallen, sondern schon die *einfache Begrenzung des Gasraumes senkrecht zu der Richtung der Kraftströme genügen diese „Kathodenerscheinungen“ hervortreten zu lassen.*

Dass die hier wie oben auftretenden Dunkelräume n_1 und n_2 (Fig. 6 d p. 33) wirklich frei von Lichtbewegungen sind und nicht etwa starke ultraviolette Strahlung zeigen, lehren photographische Aufnahmen; auch auf diesen erscheinen diese Räume in der entsprechenden Dunkelheit.

Die *Erklärung* für die Symmetrie der Erscheinungen und dafür, dass an beiden Platten Kathodenerscheinungen auftreten, ist dieselbe wie oben.

1) Die Erscheinungen sind bei längeren Röhren nicht so scharf (vgl. w. u.), namentlich bei grösseren Abständen der Condensatorplatten, doch lassen sich die Gebilde g_1 , n_1 , n_2 , g_2 und u deutlich von einander unterscheiden.

Die Kathodenerscheinungen entsprechen hier länger andauernden Bewegungen, die sich an den Wänden der das Gas einschliessenden Gefässe ausbilden.

β) Erscheinungen in einem Rohre mit Metallplatten an den Enden zwischen den Condensatorplatten. Von ganz principieller Bedeutung war die Frage, ob die Natur der Endflächen der cylindrischen Röhren auf die Erscheinungen von wesentlichem Einfluss ist oder nicht; ob also die Erscheinungen sich ändern, wenn die nach der gewöhnlichen Anschauung im Gase von Condensatorplatte zu Condensatorplatte verlaufenden Ströme bei ihrem Austritt aus dem Gase auf Leiter oder Nichtleiter treffen.

Versuch 17. Um dies zu prüfen, wurden entweder beide Endflächen des cylindrischen Rohres oder nur eine derselben aus reinem Glas, aus mit Siegelack bestrichenem Glas oder aus Metall hergestellt. Die Röhren wurden so zwischen die Condensatorplatten T_1 und T_2 gestellt, dass dieselben ihre Endflächen nicht berührten. In allen Fällen waren die Erscheinungen im wesentlichen die gleichen. Wie bei dem Glas, bilden auch bei dem Metall die Glimmlichtstrahlen und das positive Licht einen Hohlzylinder (vgl. w. u.), der bei mittleren Drucken nur wenig von der äusseren Wand des Cylinders absteht; ebenso traten die oben beschriebenen einzelnen Lichtgebilde auf.

γ) Erscheinungen in einem elektrodenlosen Rohre neben den Condensatorplatten. Auch in dem Falle, dass das Entladungsgefäss sich *neben den Condensatorplatten* und nicht zwischen denselben befindet, treten an den Stellen, wo die Kraftlinien dicht gedrängt in fast senkrechter Richtung in das Gas eintreten, diejenigen Erscheinungen auf, die man als charakteristisch für die Kathoden bezeichnet.

Versuch 18. Es seien T_1 und T_2 (Fig. 9) die beiden Platten des Endcondensators, R das Rohr von ca. 2,5 cm Durchmesser, der Druck sei passend gewählt, ca. 1—2 mm, die primäre Funkenstrecke nicht zu gross und das Lecher'sche Drahtsystem in der Mitte überbrückt, dann zeigt sich folgende zu den beiden Condensatorplatten vollkommen symmetrische Erscheinung.

Bei a und b , wo T_1 und T_2 die Glasröhre berühren,

setzt sich je ein Glimmlichtstrahlenbüschel an, das senkrecht zu der Rohrwand verläuft.

Zwischen den Glimmlichtstrahlenbündeln und zwar von ihnen durch je einen dunklen Raum getrennt, befindet sich röthliches, ungestörtes, sogenanntes positives Licht, das sich in einem Bogen ausspannt; seine Richtung entspricht der Richtung, in der die Kraftröhren, die von a und b ausgehen, am dichtesten gedrängt sind. An den Stellen, wo die Glimmlichtstrahlen sich ansetzen und in den dunklen Trennungsräumen ist kein röthliches Licht zu sehen.

b) Versuche über die Ausbildung von Kathodenerscheinungen an beliebigen Stellen des Feldes.

Die folgenden Versuche zeigen, dass die Ausbildung von Kathodenerscheinungen an den Innenwänden eines gasverdünnten Raumes nicht an die Nähe der metallischen Condensatorplatten gebunden ist, sondern dass dieselben überall auch im Innern des Feldes auftreten, wo feste Wände nahezu senkrecht zu den Kraftlinien vorhanden sind. Zugleich lassen die Versuche in sehr instructiver Weise die oben ausgeführte Eigenschaft der Gase erkennen, dass sie beim Anleuchten die Energie zu sich hinziehen und zu Punkten hinleiten, zu denen sie ohne das leuchtende Gas nicht in dem Maasse concentrirt hingelangen würde.

a) *Entstehen von Kathodenerscheinungen an einer ein leuchtendes Gas in zwei Theile trennenden Wand.*

Versuch 19. Zwei gleichweite und gleichlange cylindrische Röhren R_1 und R_2 (Fig. 10 etwa von 4 cm lichter Weite und je 8 cm Länge) werden mittels Siegelack auf dieselbe Glasplatte G_3 beiderseitig aufgekittet und an den freien Enden durch Glasplatten G_1 und G_2 verschlossen.

Jede der Röhren communicirt gesondert mit der Pumpe. Das Röhrensystem wird axial zwischen die beiden Platten T_1 und T_2 des Endcondensators gebracht. Hier befinden sich in dem homogensten, centralen Theile des Feldes nur Dielectrica und das verdünnte Gas. Erregt man die Oscillationen, so zeigen sich nichtsdestoweniger die oben geschilderten Kathodenerscheinungen nicht nur an den Endplatten G_1 und G_2 , sondern auch an *beiden* Seiten der mittleren Platte G_3 ; wir haben also

vier einander völlig gleiche Dunkelräume d , vier Glimmlichtschichten g , vier dunkle Trennungsräume n und zwei röthliche Lichtsäulen u vor uns, kurz man hat das scheinbare Paradoxon eines Entladungsrohres mit vier gleichzeitigen Kathoden ohne eigentliche Anode. Man kann leicht die Zahl der Discontinuitätsflächen mit Kathodenerscheinungen beliebig weiter steigern: *An jeder, einen von Oscillationen durchsetzten Gasraum geeignet durchziehenden Wand bildet sich eine Kathode aus.* Die Erscheinung war dieselbe, wenn die Glasplatte G_3 durch eine Metallplatte ersetzt wurde (vgl. p. 40).

Eine solche Kette von einzelnen Entladungskammern hat, wenn sie von Oscillationen durchsetzt wird, grosse Aehnlichkeit mit den Schichten, die sich bei einem weiten, mit Electroden versehenen Rohr bilden, wenn ein Strom (im gewöhnlichen Sinne) durch dasselbe hindurchgeht, auch hier zeigen bekanntlich die einzelnen durch Dunkelräume getrennten Lichtgebilde jede für sich die Eigenschaften der Anode an der einen, die der Kathode an der anderen Seite, worauf z. B. die verschiedene Färbung an beiden Seiten hinweist; der von jeder Schicht erfüllte Raum, verhält sich wie ein besonderes kurzes Entladungsrohr; das Trennende sind hier durch Interferenzen gebildete Knoten der electricischen Kraft; auf die Einzelheiten des Vorganges, die ziemlich complicirt sind, soll hier nicht eingegangen werden.

β) Einfluss von Aenderungen des Druckes auf einer Seite der trennenden Wand.

Bei dem vorigen Versuche zeigen sich sehr deutliche Kathodenerscheinungen in Entfernungen von den Condensatorplatten von ca. 8—9 cm; wenn wir dagegen die Condensatorplatten nur wenige Centimeter von den Wänden selbst eines kurzen Cylinders, in dem die Erscheinungen bei nahen Platten sehr scharf entwickelt sind, entfernen, so verschwinden die Glimmlichtstrahlen und die Dunkelräume gänzlich. Hier tritt also in der Mitte des sehr ausgedehnten Feldes, wo infolge der Verbreitung der Kraftröhren bei dem im Vergleich zum Plattendurchmesser (15 cm) sehr grossem Plattenabstande (17—18 cm) die Energie pro Kubikcentimeter sehr klein ist, eine deutliche Kathodenwirkung auf, die einen ziemlich starken Energiezufluss erfordert. Es muss also durch das leuchtende Gas selbst von

beiden Seiten her der Zwischenplatte G_3 , die Energie zugeführt worden sein, es muss wie wir oben ausgeführt haben, von der Seite her Energie dem Cylinder zugeflossen sein. War diese Anschauung richtig, so mussten die Kathodenerscheinungen stark an Intensität einbüßen, wenn man in irgendeiner Weise das Zustandekommen des Leuchtens in dem einen Rohre verhinderte.

Versuch 20: Beide Röhren R_1 und R_2 , Fig. 10 wurden so weit ausgepumpt, dass in beiden die typischen Erscheinungen und namentlich die Kathodenerscheinungen an G_3 möglichst scharf und deutlich entwickelt waren. Nun wurde die eine Röhre z. B. R_1 abgeschlossen und in der anderen R_2 , der Druck *erhöht*: Die Kathodenerscheinung n_3, g_3, d_3 in R_1 wurde undeutlich. Offenbar lagen jetzt zwischen T_2 und der Platte G_3 zu viel leuchtende Molecüle, es wurde zwar Energie gegen die Axe des Condensators gezogen, aber auch viele als Strahlung wieder ausgegeben. In der That war das Leuchten in R_2 sehr intensiv. Erlosch bei sehr hohem Druck das Licht in R_2 völlig, so war in R_1 an G_3 fast gar keine Kathodenerscheinung mehr zu bemerken; die Kraftstrahlen gehen offenbar von T_2 aus weit auseinander, nahezu so wie sie es thun würden, wenn nur Luft von Atmosphärendruck vorhanden wäre, erst R_1 sammelt einen Theil derselben; die dadurch durch G_3 hindurchgezogenen Kraftstrahlen treffen aber diese Fläche so schräg, dass der Kraftfluss durch dieselbe verhältnissmässig gering ist (s. o. p. 17).

Geht man von dem der typischen Erscheinung entsprechenden Drucke in R_2 zu *niederen Drucken* über, so werden die Kathodenerscheinungen in R_1 schwächer, namentlich an G_3 . Alsdann sind offenbar die Molecüle in R_2 nicht mehr hinlänglich zahlreich, um eine genügende Energiezerstreuung und damit ein hinreichendes Nachdrängen von Energie zu bewirken. Wenn bei sehr niederen Drucken das Rohr R_2 gänzlich erlischt, so ist das gegen G_3 gerichtete Ende von R_1 gleichmässig von diffusem Lichte erfüllt, gerade so, als ob die Röhre R_2 überhaupt nicht da wäre und man die Condensatorplatte T_2 bis in die Entfernung von ca. 8 bis 9 cm gerückt hätte.

Dass wirklich das Anleuchten des Gases in dem einen oder anderen Rohre einen so tiefgreifenden Einfluss auf die ganze Energievertheilung im Felde ausübt, erkennt man sehr

schön auch an folgender Erscheinung: Ist ein Rohr, z. B. R_2 , dunkel, so dringt das Licht weit in das Ansatzrohr B_1 des anderen Cylinders ein; eine grosse Reihe von Krafröhren dringt durch die Glaswand in das Rohr ein, von R_1 aus erfolgt ein ziemlich starker Energieabfluss durch B_1 . Sowie das Gas in R_2 aber anleuchtet, verschwindet die Lichtsäule in B_1 , sie zieht sich nach R_1 hinein, der ganze Kraftfluss ist nach der Axe des Condensators hin abgeleitet.

Versuch 21: Noch in anderer Weise kann man sich davon überzeugen, dass das leuchtende Gas die Führung der Energie übernimmt. Legt man die Condensatorplatte T_1 schräg an R_1 an (Fig. 11) und ist R_2 dunkel, so zieht sich nur ein schmales Lichtbündel in R_1 von G_1 nach G_3 an der Cylinderseite hin, welche der Platte T_1 am nächsten ist, also in der Figur z. B. nur unterhalb der punktierten Linie D . Sowie R_2 anleuchtet, breitet sich das Licht nach G_3 hin fächerförmig aus und überzieht die Platte G_3 ihrer ganzen Ausdehnung nach, wie es die Figur zeigt.

γ) Abhängigkeit der Schärfe der Schichten von dem Abstand der Endflächen der Entladungsgefässe. Auf die Schärfe der Ausbildung der einzelnen Schichten ist der Abstand der Endflächen von den Condensatorplatten von sehr grossem Einfluss. Dies zeigt sich z. B. bei cylindrischen oder parallelepipedischen Gefässen, vgl. w. u. Sehr schön tritt der Einfluss der Länge der gaserfüllten Räume hervor, wenn man an ein T -Stück (Fig. 4) zwei verschieden grosse Kugeln K_1 und K_2 anschmilzt.

Versuch 22: Durch Drehen an dem Schliff an B brachte man abwechselnd K_1 und K_2 zwischen die Condensatorplatten T_1 und T_2 .

Während in der grossen Kugel die typische Erscheinung nur bei genauer Einstellung der Brücke und der Condensatorplatten deutlich war, trat sie in der kleinen Kugel auch dann noch scharf hervor, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt waren. Ueberhaupt ist die Erscheinung in der kleinen Kugel viel schärfer als in der grossen.

Wir sehen also, dass die gegenseitige Entfernung der Endwände auf die Ausbildung der Kathodenerscheinungen einen wesentlichen Einfluss hat; bei kleinem Abstand der End-

wände sind die Erscheinungen sehr scharf, selbst bei grösseren Entfernungen der Condensatorplatten von den Wänden, bei grossem Abstand der Endwände unscharf, selbst bei fast anliegenden Condensatorplatten.

δ) *Entstehung scharfer Schichten mitten im Felde, wenn die Energie durch leuchtende Gase zugeführt wird.* Es war interessant zu untersuchen, ob die Ausbildung scharfer Schichten unabhängig von der Nähe der Condensatorplatte besteht und wirklich nur von der Entfernung der Wände des betreffenden Gefässes abhängt. Dazu wurde im Anschluss an die Versuche 19 und 20 eine Kammer untersucht, die weit von den Condensatorplatten entfernt war und die ihre Energie durch leuchtende Röhren zugeführt erhielt.

Versuch 23. Auf ein kurzes cylindrisches Rohr R_1 von 6 cm Länge und 4 cm Weite (Fig. 12) waren beiderseitig Glasplatten G_1 und G_2 gekittet; auf diese waren conaxial gleichweite längere Röhren R_2 und R_3 von 18 cm Länge aufgekittet, die an ihren freien Enden ebenfalls durch Glasplatten G_3 und G_4 geschlossen wurden. So entstand ein conaxiales System von drei weiten Röhren; die Verbindungen mit der Pumpe waren durch Zwischenschaltung verschiedener Hähne so getroffen, dass jede für sich ausgepumpt oder mit Luft gefüllt werden konnte. Pumpete man alle drei Röhren so weit aus, dass die typische Erscheinung auftrat, so war in dem mittelsten Rohr die Helligkeit zwar ziemlich schwach und das Licht auffallend-bläulich, aber die einzelnen Lichtschichten waren sehr viel schärfer gegeneinander abgesetzt als in den beiden längeren Röhren, wiewohl diese viel mehr Energie von den Condensatorplatten aus empfingen. Durch ein geringes Erhöhen des Druckes in der mittelsten Kammer R_1 konnte die Erscheinung sehr deutlich gemacht werden. Sowohl bei zu hohen wie bei zu niedrigen Drucken in den beiden seitlichen Röhren R_2 und R_3 wurde die Erscheinung in der mittelsten undeutlicher. Die Gründe sind die schon oben auseinandergesetzten.

ε) *Erscheinung in einem electrodenlosen Rohr neben den primären Condensatorplatten.* Die folgenden Versuche lassen zum Schluss den Unterschied im Verhalten von electrodenlosen Röhren gegenüber den schnell gedämpften Schwingungen eines einfachen Condensators und den langsam gedämpften

Oscillationen eines resonirenden Drahtkreises sehr deutlich hervortreten.

Versuch 24. In einem parallel zum primären Condensator gehaltenen electrodenlosen, weit ausgepumpten Rohre wird die Lichtsäule bei der positiven Platte an die derselben zunächst liegende Wand gedrückt, bei der negativen an die abliegende. Ausserdem zeigen sich starke statische Ladungen, durch welche die ganze Röhre gegen die Platte hin gezogen wird. Damit hängen zusammen die von Hagenbach und Zehnder beobachteten statischen Ladungen ihres Electrometers.

Legt man die Röhre vor die beiden Platten u und u' des primären Condensators so, dass ihr eines Ende parallel der positiven, ihr anderes parallel der negativen Platte liegt, so erhält man eine knieförmige Lichtfigur; an der positiven Platte befindet sich entsprechend dem eben Angegebenen die Lichtsäule an der der Platte zugewandten Seite, an der negativen Platte an der von derselben abgewandten; eine das Rohr schräg durchsetzendes Lichtband verbindet beide Theile.

Versuch 25. Besonders schön zeigen sich die hierher gehörigen Erscheinungen, wenn man einen Draht einmal an der positiven, dann an der negativen Platte befestigt, ihn in einigen Windungen um die Röhre legt und dann blind enden lässt. Bei Verbindung mit der $+$ Platte folgt die spiralig gewundene Lichtsäule dem Drahte, bei Verbindung mit der $-$ Platte legt sie sich in die Zwischenräume zwischen den Drahtwindungen.

Während bei den langsam gedämpften Schwingungen an den den Platten zunächst liegenden Theilen des Gasraumes nur Kathodenerscheinungen auftreten, so ist dies bei den schnell gedämpften Oscillationen des primären Condensators selbst nicht der Fall; bei ihnen kommt vorzüglich die erste immer in derselben Richtung erfolgende Entladung zur Wirkung, und dadurch macht sich der Unterschied zwischen positivem und negativem Pol in hohem Grade bemerklich.¹⁾

Erlangen, Physikal. Institut der Universität, Juni 1893.

1) Fortsetzung und Schluss dieser Arbeit folgt im nächsten Hefte.

2. Ueber die Dampfdrucke wässeriger Lösungen bei 0° C.; von C. Dieterici.

Exacte Messungen des Druckes des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur und der Verminderung, welche derselbe erfährt, wenn die Flüssigkeit andere Körper gelöst enthält, sind in neuerer Zeit von erhöhtem Interesse geworden; denn ein grosser Theil der Schlüsse, welche van t'Hoff zu seiner Theorie des osmotischen Druckes geführt haben, lassen sich nur dann mathematisch streng bez. mit genauer Beurtheilung über die Grösse der als zulässig anerkannten Vernachlässigungen verfolgen, wenn die Verminderung der Tension der gesättigten Dämpfe des Lösungsmittels über der Lösung sicher bekannt ist. Wie bei allen Zustandsänderungen, denen eine Flüssigkeit unterworfen werden kann, und welche nach den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie verfolgt werden können, stets die Dampfspannung der Flüssigkeit als eine der entscheidenden Grössen auftritt, so ist auch für die osmotischen Veränderungen stets die Dampfspannung bez. die Dampfspannungsverminderung diejenige physikalische Grösse, welche die Grösse der osmotischen Veränderung bestimmt.

Namentlich dann sind die theoretischen Schlüsse, welche wir in Bezug auf den der Messung direct nicht zugänglichen osmotischen Druck aus den Dampfspannungen ziehen, gesichert, wenn die letzteren bei niedrigen Temperaturen bekannt sind; denn bei diesen ist die Anwendbarkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes auf den Dampf des Lösungsmittels gewährleistet und damit eine grosse Vereinfachung unserer theoretischen Ableitungen erreicht.

Der Messung der Dampfspannung verschiedener Lösungen bei niederen Temperaturen stehen vornehmlich zwei experimentelle Schwierigkeiten im Wege. Denn bei diesen Temperaturen ist die zu messende Grösse im allgemeinen klein und daher erstens die bisher zu solchen Messungen ange-

wendeten Manometer nicht empfindlich genug, um eine genügende Genauigkeit zu erzielen, und zweitens ist es bei den bisherigen Methoden der Dampfspannungsmessung im Vacuum des Barometers kaum möglich, zu entscheiden, wie weit die Beobachtung durch die Anwesenheit von Luft im Vacuum des Barometers beeinträchtigt ist.

Wenn es überhaupt Zweck haben sollte, neue Dampfspannungsmessungen auszuführen, so musste eine Methode gefunden werden, welche beide soeben angeführten Fehlerquellen der Messung überwindet. Eine solche Methode habe ich schon früher angegeben ¹⁾ und mit ihr die Dampfspannungen wässriger Salzösungen bei 0° gemessen. Jene calorimetrische Methode ist aber in ihrer Anwendung auf die Temperatur 0° beschränkt und schwierig zu handhaben, da sie die Behandlung des Bunsen'schen Eiscalorimeters verlangt. Ich suchte daher eine andere Methode directer Druckmessung auszubilden, welche ebenso wie jene calorimetrische, die Messung unabhängig von Beimengungen von Luft auszuführen gestattet und eine genügende Genauigkeit erreicht. Als geforderte und wohl für unsere heutigen Ansprüche genügende Genauigkeit erschien mir die, dass eine einzelne Messung den zu messenden Druck auf 0,01 mm Quecksilberdruck sicher zu beobachten gestattet, bei mehrfacher Wiederholung der Messung das Mittel also auf 0,005 mm Hg sicher ist.

Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es mir gelungen, dieses Ziel zu erreichen. Ich habe mit dieser Methode, die sogleich dargestellt werden soll, für wässrige Lösungen von Schwefel- und Phosphorsäure, Natrium- und Kali-Hydrat, Calciumchlorid- und -Jodid und endlich Glycerin in verschiedenen Concentrationen bei 0°, sowohl die Dampfspannungen selbst, wie unabhängig davon die Dampfspannungsverminderungen, welche die benutzten Lösungen gegen reines Wasser gleicher Temperatur zeigen, mit der oben verlangten Sicherheit gemessen. Die Methode ist nicht auf die Temperatur 0° C. beschränkt und ebenso wenig auf wässrige Lösungen; sie wird wahrscheinlich auch mit Erfolg verwendet werden können zur Messung von Dampfspannungen gemischter

1) C. Dieterici, Wied. Ann. **42**. p. 513—536. 1891.

Flüssigkeiten und der Partialdrucke, welche jede der beiden Componenten der Mischung ausübt.

Die Methode: Als Druckanzeiger diente bei meinen Versuchen eine metallische Büchse, deren vorderé Seite durch eine gewellte Metallmembran, wie sie bei den Aneroidbarometern verwendet wird, verschlossen war. Die Ausbauchungen, welche diese Membran bei einem von innen oder aussen wirkenden Ueberdruck erfuhr, wurden auf einen um eine feste Axe drehbaren Spiegel übertragen und die Drehung dieses mit Fernrohr und Scala beobachtet. Derartige Membranen sind ja schon vielfach zu Druckmessungen verwendet, so von Röntgen¹⁾, Kirchhoff und Hansemann²⁾, in neuerer Zeit von M. Wien³⁾ und anderen. Die speciellen Vorsichtsmaassregeln, welche beobachtet werden müssen, wenn man mit solchen Membranen sichere Messungen ausführen will, sollen weiter unten beschrieben werden.

Die „Aneroidbüchse“ *A* (vgl. Fig. 1) stand vertical in einer etwas grösseren Luftpumpenglocke *G*, auf deren oberen eben abgeschliffenen Rand eine starke Glasplatte luftdicht aufgekittet wurde; ein seitlicher Tubulus der ebenfalls durch eine aufgekittete plane Glasscheibe verschliessbar war, gestattete die Durchsicht zum Spiegel der Aneroidbüchse. In dem unteren Hals der Glocke war ein weiteres Glasrohr *r* eingeschliffen, durch welches ein etwas engeres Glasrohr *I* gerade hindurchgezogen war. Dieses Glasrohr *I* endet oben in einem Schliff, auf den die Aneroidbüchse *A* aufgesetzt war. Seitlich ist in das weitere Glasrohr *r* ein zweites Glasrohr *II* von gleicher Weite (8 mm) wie *I* angeblasen. Rohr *I* ge-

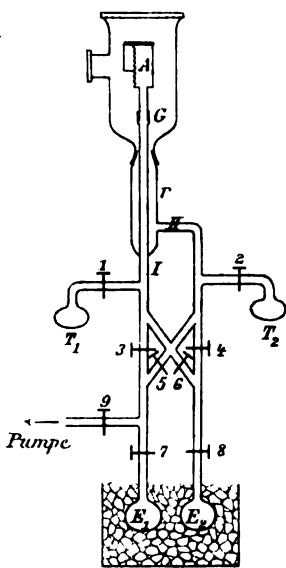


Fig. 1.

1) Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 580—624. 1873.

2) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. 21. p. 545—562. 1884.

3) Wien, Wied. Ann. 36. p. 834—857. 1889.

stattet also den Zugang zu dem durch die Büchse abgeschlossenen inneren Raum, Rohr *II* den Zugang zu dem die Büchse umgebenden äusseren Raum. Beide Rohre sind dann parallel weitergeführt und kreuzweis, wie es die Figur zeigt, untereinander verbunden, indem zugleich in die Verbindungen über Kreuz vier Hähne 3, 4, 5, 6 eingelegt sind. Vor den Verbindungsstellen ist an jedes Rohr seitlich je ein Glasrohr angeblasen, welche unter Einfügung der Hähne 1 bez. 2 die Verbindung zu je einem Trockengefäss T_1 und T_2 vermitteln, welche durch Schliffe angesetzt sind. Hinter der kreuzweisen Verbindung trägt nur noch das Rohr *I* ein seitlich angeblasenes Rohr, welches unter Einfügung des Hahnes 9 zu einer Quecksilberluftpumpe führt; beide Rohre enden dann in zwei kugelförmigen Gefässen E_1 und E_2 , welche durch Schliffe angesetzt werden können. Die Einfügung der in der Figur angezeichneten Hähne 7 und 8 kurz vor den kugelförmigen Endgefässen war für schnelleres Experimentiren von Wichtigkeit. Denkt man sich das gesammte System durch die Quecksilberpumpe luftleer ausgepumpt, das Gefäss E_1 mit einer wässerigen Lösung, das Gefäss E_2 mit reinem Wasser gefüllt und beide Gefässe in ein gemeinschaftliches Bad constanter Temperatur gesetzt, so kann man folgende Versuche ausführen.

1. Die Hähne 1, 3, 5, 7, 9 und 2 seien geschlossen, 4, 6, 8 offen, dann füllt sich sowohl der die Aneroidbüchse aussen umgebende Raum mit dem Dampf des in E_2 vorhandenen reinen Wassers, als auch der innere, da ja durch den offenen Hahn 6 dem Dampf auch Zutritt zu dem oberen Theile des Rohres *I* und damit zum Inneren der Aneroidbüchse gegeben ist. Ein Ausschlag des Spiegels erfolgt also nicht. Spuren von Luft, welche während des vorangegangenen Auspumpens aus dem Wasser noch nicht entwichen sind, werden, wenn sie jetzt entweichen, den äusseren und inneren Raum gleichmässig erfüllen und daher das Druckgleichgewicht nicht stören. Die Spannung des Dampfes kann nur diejenige sein, welche der Temperatur des Bades entspricht, sofern diese die niedrigste ist, welche im Dampfraume vorkommt. Nach einigen Minuten ist man sicher, dass der Wasserdampf den genannten Raum erfüllt hat, man schliesst dann den Hahn 4 und öffnet 2, während 6 offen bleibt. Bei dieser Stellung der

Hähne wird der die Aneroidbüchse umgebende äussere Raum durch die Verbindung mit dem Phosphorsäureanhydrid im Trockengefäss T_2 ausgetrocknet, während der innere Raum mit dem Wasser im Gefäss E_2 in Berührung bleibt. Die Membran der Kapsel A wird also herausgedrängt, da von innen Druck wirkt, der Spiegel zeigt also einen Ausschlag, welcher dem von innen wirkenden Dampfdrucke des reinen Wassers bei der Temperatur des Bades, bei meinen Versuchen 0°C. , entspricht. Das Austrocknen geht um so schneller vor sich, je besser die Luftleere war; nach wenigen Minuten hat der Spiegel einen constant bleibenden Ausschlag erreicht. Nachdem dieser abgelesen ist, geht man durch Schliessen von Hahn 2 und Oeffnen von Hahn 4 wieder zur Anfangsstellung der Druckgleichheit zurück und controllirt die Nulllage des Spiegels. Schliesst man jetzt Hahn 6 und öffnet 1, so trocknet man nunmehr den inneren Raum, während der äussere mit dem Wasser in E_2 in Berührung bleibt. Der Ueberdruck wirkt jetzt auf die Membran von aussen nach innen, der Spiegel schlägt also in entgegengesetzter Richtung aus. Der Ausschlag muss, wenn die Mechanik der Spiegelübertragung gut ist, genau gleich dem im ersten Falle beobachteten sein. Jeder einzelne Ausschlag und ebenso die Summe beider Ausschläge — im Folgenden als Gesamtausschlag bezeichnet — ist ein Maass für die Dampfspannung des reinen Wassers bei 0° , unabhängig von der Anwesenheit von kleinen Luftmengen.

2. Die Hähne 4, 6, 8, 9 bleiben dauernd geschlossen; im übrigen verfahren wir, wie beim ersten Versuch, indem wir jetzt nur den Dampf der in E_1 enthaltenen Lösung benutzen und durch leicht übersehbares Stellen der Hähne 1, 2, 3 und 5 einmal den äusseren Raum austrocknen und den inneren mit der in E_1 enthaltenen Lösung in Verbindung lassen oder umgekehrt. Auch hier erhält man die Ausschläge nicht beeinflusst von der Anwesenheit von kleinen Luftmengen, auch hier ist jeder einzelne Ausschlag und ebenso die Summe beider, der Gesamtausschlag, ein Maass für die Dampfspannung der in E_1 enthaltenen Lösung, und wenn die Ausschläge des Spiegels und die Ausbauchungen der Membran den Ueberdrucken genau proportional sind, ist das Verhältniss des Gesamtausschlages beim Versuch 2 zu dem des Versuches 1 direct gleich

dem Verhältniss der Dampfspannung p , der Lösung zu derjenigen des reinen Wassers p_w bei derselben Temperatur.

3. Wir messen drittens die Dampfspannungsverminderung $p_w - p$, indem wir von der Anfangsstellung des Versuches 2 ausgehen, also die Hähne 1, 2, 4, 6, 9 geschlossen, 3, 5, 7, 8 offen halten. Bei dieser Stellung füllt sich der äussere und innere durch die Aneroidkapsel getrennte Raum gleichmässig mit dem Dampf der Lösung; schliesst man nun den Hahn 5 und öffnet 4 oder schliesst man 3 und öffnet 6, so wird im ersten Falle der Dampf des reinen Wassers zu dem im äusseren Raume schon vorhandenen, der Lösung entnommenen, hinzugelassen, während im Inneren letzterer allein bestehen bleibt; im zweiten Falle umgekehrt. Die am Spiegel abgelesenen Ausschläge müssen auch jetzt einander gleich und entgegengesetzt sein; ihre Summe ist ein Maass für die Dampfspannungsdifferenz $p_w - p$, und wenn die Spiegelausschläge den Drucken genau proportional sind, muss die Summe der Ausschläge der Versuche 2 und 3 gleich dem Gesamtausschlag beim Versuche 1 sein.

Die Berechnung der Drucke ist einfach; wenn wir mit A_1 A_2 A_3 die Gesamtausschläge im Versuch 1, 2 bez. 3 bezeichnen, so ist:

$$A_2 : A_1 = p : p_w$$

$$A_3 : A_1 = (p_w - p) : p_w$$

Die geschilderte Versuchsanordnung bietet, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, die Möglichkeit, sowohl die Dampfspannung einer Lösung durch diejenige des reinen Lösungsmittels selbst zu messen, wie auch unabhängig davon die Dampfspannungsverminderung durch dasselbe Maass zu bestimmen. Die Beobachtungen sind nicht getrübt durch die Anwesenheit von kleinen Luftmengen; sie controlliren sich gegenseitig dadurch, dass stets die Summe der Ausschläge für p , und $p_w - p$, gleich dem für p_w beobachteten sein muss. Das Standardmaass, der Ausschlag für p_w , kann zu jeder Zeit wieder beobachtet werden.

Bei meinen Versuchen habe ich mich zunächst darauf beschränkt, nur wässrige Lösungen bei 0° zu untersuchen; es ist offenbar, dass man ebenso auch Lösungen anderer Lösungs-

mittel untersuchen kann, wenn man geeignete Absorbenten für sie findet, und ebenso auf andere Temperaturen übergehen kann, wenn man dieselben nur genügend constant halten kann und sofern dieselben niedriger sind, als die des Beobachtungsraumes. Von den Temperaturschwankungen des letzteren sind die Beobachtungen unabhängig.

Die Ausführung der beschriebenen Methode verlangte eine Reihe von Abänderungen von der mehr schematischen Form der Versuchsanordnung, welche bisher angegeben ist.

Zunächst war es unthunlich, dem Dampfe der in E_1 und E_2 enthaltenen Flüssigkeiten den Zugang zu den vorderen Räumen durch Einschaltung von Hähnen zu erschweren. Ein jeder solcher Hahn bringt durch seine verhältnissmässig enge Durchbohrung eine Reibung hervor, welche namentlich bei geringen Ueberdrucken die Herstellung des Endzustandes verzögert. Dazu kommt, dass es kaum möglich ist, Hähne, welche oftmals umgestellt werden müssen, dauernd luftdicht schliessend zu erhalten. Deshalb wurden sämtliche Hähne bis auf die Hähne 7 und 8 entfernt und durch Barometerverschlüsse ersetzt. Zu dem Zwecke wurden die Rohre *I* und *II* auf ein passendes Stativ horizontal fest aufgelegt und an allen den Stellen, wo in der Figur Hähne verzeichnet sind, U-förmig gebogene Rohre von derselben Weite (8 mm) wie *I* und *II* eingefügt, an deren Rundung ein Barometerrohr angeblasen war. Jedes dieser sieben die Hähne 1—6 und 9 ersetzenden Barometer tauchte unten in einen mit Hg gefüllten mittelgrossen Standcylinder; durch passendes Heben oder Senken dieser konnte das Barometerniveau entweder in die Schenkel des U-förmigen Rohres verlegt werden oder die Rundung frei lassen. Der Ersatz der in der Figur gezeichneten Hähne durch Barometer bot ausser dem Vortheil des absolut dichten Verschlusses und der Vermeidung zu enger Hähne noch den Vortheil, dass alle Verbindungen oder Abschlüsse ohne jede Erschütterung des Apparates erfolgen konnten.

Das ganze Röhrensystem war, von den Schlifffen anfangend, mit denen die Gefässe E_1 und E_2 angesetzt waren, bis zu denjenigen, mit denen die Trockengefässe T_1 und T_2 und demjenigen, auf dem die Glocke *G* aufgesetzt war, mit allen sieben Barometern aus einem Stück zusammengeblasen und

ein- für allemal fest aufgestellt. Sämmtliche noch verbleibenden Schliffe und die zwei Hähne 7 und 8 waren mit Quecksilber gedichtet. Die letzteren hatten den Zweck, zu verhindern, dass beim Abnehmen der Gefässe E_1 und E_2 behufs Füllung mit neuer Lösung sich der ganze immerhin voluminöse Apparat mit Luft füllte und man dann die langwierige Arbeit des Auspumpens wiederholen musste. Indem man den Hahn 7 schloss, konnte das die Lösung aufnehmende Gefäss E_1 abgenommen, gereinigt, frisch gefüllt und wieder angesetzt werden, ohne dass Luft in die übrigen Theile des Apparates gelangte. Oeffnete man dann allmählich den Hahn, so konnte die Luft aus E_1 gleich in das Vacuum der Pumpe gelassen und von dieser fortgeschafft werden.

Eine weitere kleinere experimentelle Veränderung war durch die Forderung bedingt, dass während des Versuches die Lösung umgeschüttelt werden musste. Jeder, der mit Dampfspannungsmessungen sich beschäftigt hat, weiss, dass bei nicht homogenen Flüssigkeiten infolge der Dampfentziehung Konzentrationsänderungen in der oberflächlichen Schicht der Lösung eintreten, die sich nur langsam durch Diffusion ausgleichen. Vermeidet man diese Fehlerquelle nicht durch tüchtiges Umrühren, so erhält man stets geringere Dampfspannungen, als der Concentration zukommen. Eine kurz vor E_1 eingesetzte Kundt'sche Feder gab bei meinen Versuchen genügende Beweglichkeit, um die in E_1 enthaltene Lösung umzuschütteln.

Die Quecksilberluftpumpe war durch Schliff und eine Kundt'sche Feder mit dem Röhrensystem verbunden. Ich benutzte eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe nach der Construction des Hrn. A. Raps.¹⁾ Wer mit dieser Pumpe gearbeitet hat, wird es Hrn. Raps danken, dass er uns durch seine sinnreiche Construction der lästigen stundenlangen Mühen des Auspumpens grosser Räume überhoben hat. Die Pumpe arbeitet mit völliger Sicherheit. Das Vacuum, welches bei meinen Versuchen mit ihr hergestellt wurde, enthielt höchstens nur noch Luft von tausendstel Millimeter Quecksilberdruck.

Für die Kittungen verwendete ich mit Vortheil sogenannten

1) A. Raps, Wied. Ann. 43. p. 629—638. 1891.

Chatterton-Compound Kitt von Kaiser und Schmidt in Berlin, eine guttaperchaartige Kittmasse. Die Kittungen sowie der ganze Apparat hielt wochenlang absolut luftdicht.

Die Aneroidkapsel. Ich halte es nicht für unnöthig, die Construction des bei meinen Versuchen benutzten Druckmessers genau anzugeben. Ich hoffe dadurch anderen Experimentatoren die monatelangen vergeblichen Mühen zu ersparen, welche ich erst durchzumachen hatte, bis ich zu der für meine Zwecke allein geeigneten Construction kam.

Die Büchse *A* (Fig. 2) war aus Messing gearbeitet, kreisrund, von 7 cm Durchmesser und 1,5 cm Höhe; auf ihre vordere Seite wurde die gewellte Metallscheibe aufgelegt und durch einen aufschraubbaren Ring fest angedrückt. Damit die Wellblechmembran bei gleichen Drucken gleiche Durchbiegungen nach aussen und innen erleidet, ist es nothwendig, dass der aufzuschraubende Ring genau ebenso weit ausgedreht ist, wie die ringförmige Wand der Büchse. Zum Dichten der Verschraubung verwendet man mit Vortheil einen ringförmigen Streifen von etwas dickerem Stanniol, welches leicht eingefettet und unter den aufzuschraubenden Ring gelegt wird.

Die Büchse trägt oben einen genügend starken Bügel *B*, welcher durch eine Haltescheibe und Schraube auf einem auf der Wand der Büchse aufgelegten Lager aufgeschraubt und festgehalten werden kann; zu besserer Einstellung dieses Bügels dient die Schraube *S*₁. Der Bügel trägt an seinem vorderen Arm, in einem Schlitten beweglich und durch die Schraube *S*₂ gut einstellbar zwei Backen, zwischen welche die Spiegelübertragung eingeklemmt wird.

Die Spiegelübertragung ist von verschiedenen Forschern

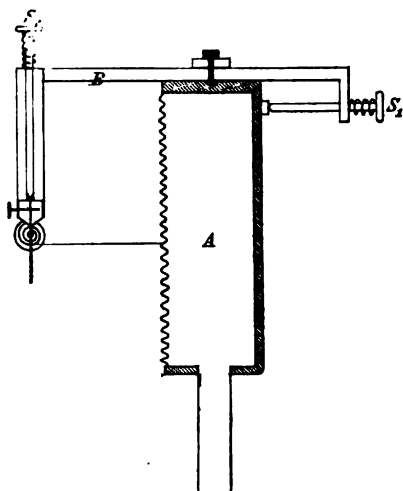


Fig. 2.

verschieden ausgeführt. Röntgen verwendete einen um eine Axe drehbaren Spiegel, gegen den ein auf die Mitte der Membran aufgesetzter Stift stiess. Bei dieser Construction liegt der Spiegel nur durch sein eigenes Gewicht auf dem stossenden Stift auf. Diese Auflage ist nicht stets dieselbe, und daher ist es schwierig, wenn nicht bei sehr empfindlicher Uebertragung unmöglich, Nullpunktsunsicherheiten zu vermeiden. Kirchhoff und Hansemann ersetzten daher die Axe durch eine kurze metallische Feder; eine zweite dünnere Feder war rechtwinkelig zur ersten mit ihrem einen Ende mit dieser mit ihrem anderen mit der Mitte der Membran verbunden. In dem Maasse, als die Membran nach der einen oder anderen Seite durchgebogen wurde, übte sie durch die zweite Feder einen mehr oder minder starken Zug auf die erste Feder aus, und veränderte damit die Stellung des mit der ersten Feder fest verbundenen Spiegels. Der Nachtheil dieser Construction liegt darin, dass in der Spiegelübertragung elastische Federn angewendet sind und daher elastische Nachwirkungen auftreten, und zweitens darin, dass schon in der Ruhelage die erste Feder durchgebogen sein muss. Diese Feder übt also einen dauernden Zug auf die Membran aus, der um so stärker ist, je kürzer man zur Erreichung einer grossen Drehung des Spiegels die erste Feder wählt. Ist der zu messende Druck klein gegen den in der Mechanik der Spiegelübertragung verwendeten Zug, so misst man eine kleine Grösse nur durch die Veränderung einer viel grösseren. Das ist unvortheilhaft. Kirchhoff und Hansemann konnten diese Construction anwenden, weil bei ihnen die zu messenden Drucke sehr viel grössere waren, als bei meinen Versuchen.

Nach langem Probiren fand ich folgende Construction als die beste; ein hiesiger geschickter Uhrmacher führte dieselbe aus:

Durch die Zinken eines gabelförmigen Halters H (Fig. 3a) sind zwei feine Schrauben s_1 und s_2 geführt, welche an ihren einander zugekehrten Enden mit Steinlagern versehen sind; in ihnen liegt eine fein zugespitzte Stahlaxe a , wie sie bei der Unruhe unserer Taschenuhren Verwendung findet. Mit der Stahlaxe ist eine kleine Metallplatte P , auf welche der Spiegel aufgekittet wird, fest verbunden. Durch ein kleines

Loch dieser Metallplatte wird ein Fädchen f von etwa 4 cm Länge hindurchgezogen mit seinem einen Ende an dem Metallplättchen, mit seinem anderen in der Mitte der Metallmembran der Büchse fixirt. Damit dieses Fädchen durch einen gelinden Zug stets gleichmässig gespannt erhalten wird, ist eine feine Unruhefeder u um die Stahlaxe geschlungen mit ihrem einen Ende an dieser, mit ihrem anderen in einer Durchbohrung des Halters fixirt. Diese Spirale übt, wie aus Fig. 3 b ersichtlich ist, auf Axe und Plättchen einen Zug aus, der den Faden f mit einer Kraft spannt, welche dadurch, dass man die Spirale mehr oder weniger stark anspannt, variirt werden kann. Bei meinen Versuchen hielt das Gewicht von 2 g am Fädchen der Spannung der Spirale das Gleichgewicht. Als Fädchen konnte nicht ein Coconfaden verwendet werden, da dieser im Dampf- raume als Hygroskop gewirkt hätte.

Quarzfäden erwiesen sich als unbrauchbar; dieselben sind wohl gegen tordirende Kräfte sehr widerstandsfähig,

aber nicht gegen Biegungen. Da an der Stelle, wo der Faden am Plättchen fest ist, stets solche vorkamen, wurden die Quarzfäden immer nach wenigen Tagen des Gebrauches an dieser Stelle brüchig und zerrissen. Fein ausgezogene Glasfäden erwiesen sich für die hier vorliegenden Forderungen am vortheilhaftesten.

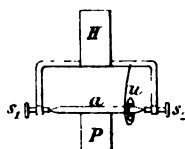


Fig. 3 a.

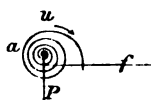


Fig. 3 b.

Damit die Spiraltübertragung geometrisch richtig die Bewegungen der Membran wiedergibt, sind folgende Bedingungen zu erfüllen. Der Faden muss erstens bei einer Ablenkung in der Sinuslinie des Ablenkungswinkels stehen; aus diesem Grunde sind auch die Ausschläge auf den Sinus des Ablenkungswinkels zu reduciren. Das ist genügend genau erfüllt, wenn der Faden lang ist gegen den Abstand seines Fixpunktes am Plättchen von der Drehaxe. Bei meinen Versuchen war die erstere Länge 4 cm, die zweite ca. 1 mm. Damit zweitens gleiche und entgegengesetzten Durchbiegungen der Membran gleiche und entgegengesetzte Ablenkungswinkel des Spiegels entsprechen, muss der Faden in der Ruhelage

senkrecht stehen zu der Verbindungslinie zwischen seinem Angriffspunkte am Plättchen und der Axe. Zur sicheren Erlangung dieser Einstellung dienten die auf Fig. 2 verzeichneten Schrauben S_1 und S_2 .

Zur Zeichnung einer möglichst grossen Empfindlichkeit bieten sich zwei Wege dar; entweder man wählt eine möglichst dünne Membran oder man steigert die Empfindlichkeit der Spiegelübertragung dadurch, dass man den Angriffspunkt des Fadens möglichst nahe an die Axe heranlegt.

Der erste Weg führt nur zum Theil zum Ziel; denn wählt man die Membran aus dem dünnsten Kupferschablonenblech, so verliert man infolge elastischer Nachwirkung an Genauigkeit das, was man an Empfindlichkeit gewonnen hat. Derartige Membranen stellen sich bei Einwirkung eines Druckes nicht sogleich in die diesem entsprechende Lage, sondern wandern erst langsam in die Endlage, ebensowenig kehren sie nicht sicher in die Ruhelage zurück. Die sich so zeigende elastische Nachwirkung ist nicht proportional dem Ausschlag und daher lassen derartige Membranen nicht genügend sichere Messungen zu.

Von diesem Uebelstande waren Membranen aus Neusilberblech frei, wenn dieselben nicht zu dünn abgeschliffen waren und — was sich sehr vortheilhaft erwies — wenn möglichst viel concentrische Wellungen in sie eingedrückt waren. Mit einer derartigen Membran sind die im Folgenden mitgetheilten Messungen ausgeführt; die bei meinen Versuchen erreichte Empfindlichkeit war die, dass die Dampfspannung des Wassers bei 0° , wenn ihr Druck nur von einer Seite wirkte, eine Ablenkung des Spiegels um rund $3^\circ 30'$ bewirkte oder 170 Scalentheile auf der in Millimeter getheilten senkrecht stehenden Scala ergab, welche mit dem Fernrohr 1,4 m vom Spiegel entfernt stand. Der Gesamtausschlag für reines Wasser von 0° war rund 340 Scalentheile gleich 4,62 mm Hg nach meinen früheren Messungen. Einem Scalentheil entsprach also 0,0136 mm Hg; da mit Sicherheit 0,1 Scalentheil abgelesen werden konnte, so war der kleinste durch die Kapsel angezeigte Druck 0,00136 mm Hg. Die Nullpunktsunsicherheit betrug selten 0,5 Scalentheile.

Die Ausführung der Versuche. Von den Lösungen wurden

auf einer Waage, welche 0,01 g angab, stets etwa 100 ccm hergestellt; mit einem Theile der Lösung das vom Apparat abgenommene Gefäss E_1 mehrmals ausgespült, mit etwa 50—60 ccm Lösung dann frisch beschickt, wieder angesetzt, ausgepumpt und über Nacht in Verbindung mit dem Apparat stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde die Luft, welche sich aus der Lösung entwickelt hatte, fortgepumpt und hiernach mit den Versuchen begonnen. Das Gefäss E_2 war stets mit reinem Wasser gefüllt. Ein Versuch verlief in der Weise, wie es folgender Auszug aus meinem Beobachtungsjournal für eine wässrige Schwefelsäurelösung erkennen lässt.

				Gesamtausschlag
Lösung:	Nullpunkt	488,0		
	innen trocken	639,2	+ 151,1	
	Nullpunkt	488,2		302,4
	aussen trocken	336,8	— 151,3	
Wasser:	Nullpunkt	488,0		
	innen trocken	660,6	+ 172,4	
	Nullpunkt	488,4		343,9
	aussen trocken	316,7	— 171,5	
Differenz:	Nullpunkt	488,0		
	aussen W. innen Lsg.	508,9	+ 20,7	
	Nullpunkt	488,3		41,1
	innen W. aussen Lsg.	467,7	— 20,4	
	Nullpunkt	488,0		

Reducirt man die Scalenausschläge auf den Sinus des Ablenkungswinkels, so erhält man folgende Gesamtausschläge:

$$p_w = 341,9, \quad p_s = 301,0, \quad p_w - p_s = 41,1.$$

Die Beobachtungen zeigen, dass die Ausschläge nach beiden Seiten hin innerhalb sehr enger Grenzen einander gleich sind und dass die Summe der Gesamtausschläge für p_s und $p_w - p_s$ demjenigen von p_w gleich ist. Daraus folgt, dass der angewendete Druckanzeiger den Drucken genau proportional functionirt, diese selbst also durch einfache Proportionierung zu berechnen sind.

Die Beobachtungen der Dampfspannung der Lösung und der Dampfspannungsdifferenz wurden je drei- bis viermal wiederholt und die Mittelwerthe zur Berechnung benutzt. Das Standardmaass, der Gesamtausschlag für den Dampf-

druck des reinen Wassers bei 0° musste, da an der ganzen Aufstellung im Verlaufe der Beobachtungen nichts geändert wurde, stets derselbe sein. Er wurde ziemlich täglich einmal beobachtet; es wurden so 35 Beobachtungen für ihn ausgeführt, welche Zahlen zwischen 344,5 und 341,9, im Mittel (reducirt) 341,5 ergaben. Die Abweichungen der einzelnen Ausschläge vom Mittel können durch die Temperaturschwankungen des schmelzenden Eises, welches die Gefässe E_1 und E_2 umgab, erklärt werden. Indessen habe ich in Anbetracht der Kleinheit der Abweichungen geglaubt, das Gesamtmittel der Berechnung zu Grunde legen zu können.

Bei den sehr verdünnten und den sehr concentrirten Lösungen war eine der zu messenden Grössen $p_w - p_s$ oder p_s sehr klein. Es wurde dann stets nur die kleinere gemessen, denn es hat keinen Sinn, eine sehr kleine Grösse durch die Differenz zweier grossen zu bestimmen.

Die Resultate. Ich stelle die Beobachtungsergebnisse tabellarisch zusammen. Die Verdünnungsgrade der angewendeten Lösungen sind in Vielfachen der Normallösung angegeben; es folgen die Angaben für die Dampfdrucke p_s der Lösung und ihrer Dampfdruckverminderung $p_w - p_s$, gemessen durch den Dampfdruck p_w des reinen Wassers. Diese Angaben sind die directen Versuchsergebnisse, jede Zahl ist das Mittel aus drei bis sechs Beobachtungen; wären diese absolut genau, so müsste die Summe $p_s + (p_w - p_s)/p_w$ die Einheit ergeben; der Fehler, mit dem die Messungen behaftet sind, ist aus der mit Σ überschriebenen Spalte erkenntlich. Zur weiteren Berechnung von p_s ist p_w meinen früheren Messungen gemäss gleich 4,62 mm Hg gesetzt. Bei dieser Berechnung ist der aus der vorangegangenen Spalte ersichtliche Fehler berücksichtigt.

Tabelle I.

1 Wässerige Lösungen von Schwefelsäure. Die benutzte „reine concentrirte“ Schwefelsäure wurde durch Ausfällen mit BaCl_2 analysirt; sie ergab 98,8 Proc. H_2SO_4 . Dieses Resultat ist bei Berechnung der Verdünnung berücksichtigt.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
0,607 n	—	0,01835	—	4,535 mm Hg
1,040 n	—	0,0363	—	4,452
1,903 n	—	0,0728	—	4,284

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
2,681 n	0,8798	0,1199	0,9997	4,065 mm Hg
3,792 n	0,7923	0,2059	0,9982	3,664
4,908 n	0,7023	0,3003	1,0026	3,238
5,598 n	0,6381	0,3597	0,9978	2,952
8,164 n	0,4489	0,5495	0,9984	2,077
9,430 n	0,3629	0,6360	0,9989	1,679
11,69 n	0,2611	0,7387	0,9998	1,206
16,19 n	0,1243	0,8780	1,0023	0,569
22,18 n	0,0355	—	—	0,164

2. Phosphorsäure H_3PO_4 . Moleculargewicht 98. Die benutzte Ortho-Phosphorsäure war 91 proc. von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
0,984 n	—	0,02378	—	4,510 mm Hg
2,278 n	—	0,05254	—	4,377
4,020 n	0,8960	0,1059	1,0019	4,185
7,914 n	0,7577	0,2442	1,0019	3,496
12,74 n	0,5851	0,4131	0,9982	2,710
22,47 n	0,3875	0,6636	1,0009	1,557
39,88 n	0,1880	0,8626	1,0006	0,636

3. Natriumhydroxyd NaOH. Moleculargewicht: 40.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
1,355 n	—	0,0414	—	4,429 mm Hg
2,945 n	—	0,1030	—	4,144
5,125 n	0,7759	0,2201	0,9960	3,598
6,81 n	0,6730	0,3234	0,9964	3,118
8,795 n	0,5446	0,4530	0,9976	2,516
11,86 n	0,3513	0,6482	0,9995	1,624
14,90 n	0,2223	0,7756	0,9979	1,027

4. Kaliumhydroxyd KOH. Moleculargewicht 56.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
0,995 n	—	0,02832	—	4,489 mm Hg
1,939 n	—	0,0571	—	4,356
3,232 n	—	0,0922	—	4,196
4,846 n	0,8429	0,1557	0,9986	3,898
7,214 n	0,7521	0,2495	1,0016	3,470
11,94 n	0,5614	0,4386	1,0000	2,593
19,14 n	0,3852	0,6655	1,0007	1,547
31,23 n	0,1874	0,8614	0,9988	0,638

5. Krystallisirtes Calciumchlorid ($\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$). Moleculargewicht 218,4.
Die Concentration ist auf krystallwasserhaltiges Salz berechnet.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
0,982 <i>n</i>	—	0,0443	—	4,415 mm Hg
1,996 <i>n</i>	—	0,1046	—	4,137
4,976 <i>n</i>	0,7144	0,2876	1,0020	3,296
10,44 <i>n</i>	0,4925	0,5065	0,9990	2,277

6. Calciumjodid CaJ_2 , wasserfrei. Moleculargewicht 293.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
0,992 <i>n</i>	—	0,0440	—	4,417 mm Hg
2,032 <i>n</i>	0,8913	0,1069	0,9982	4,122
4,845 <i>n</i>	0,6560	0,3432	0,9992	3,033
6,934 <i>n</i>	0,4958	0,5065	1,0023	2,285

7. Glycerinlösungen $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Moleculargewicht 92. Das Glycerin wurde, um es möglichst wasserfrei in Lösung zu bringen, längere Zeit auf 170 bis 180° C. erhitzt. Ob dasselbe darnach völlig wasserfrei war, kann nicht mit Sicherheit verbürgt werden. Die hierdurch in Bezug auf die Concentrationsberechnung entstehende Unsicherheit ist bei den grossen Verdünnungen klein, kommt dagegen bei den concentrirteren Lösungen in Betracht und lässt die höheren Concentrationen zu gross erscheinen.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	Σ	p_s
2,309 <i>n</i>	—	0,04065	—	4,432 mm Hg
5,581 <i>n</i>	—	0,1072	—	4,125
9,581 <i>n</i>	0,8206	0,1813	1,0019	3,787
20,16 <i>n</i>	0,6730	0,3255	0,9985	3,113
39,51 <i>n</i>	0,4991	0,5012	1,0003	2,305

Lenkt man die Aufmerksamkeit auf die mit Σ überschriebenen Spalten, so erkennt man, dass die dort stehenden Zahlen im Durchschnitt um $\pm 0,002$ von der Einheit abweichen; also dass die Summe der Fehler der beiden voneinander gänzlich unabhängigen Messungen der Dampfspannung p_s der Lösungen und der Dampfspannungsverminderungen $p_w - p_s$ gegen reines Wasser im Durchschnitt $0,002 p_w$ beträgt. Somit können wir die unter p_s verzeichneten Zahlen auf etwa $0,001 p_w$ sicher ansehen, d. h. einen Fehler von nur $0,005$ mm Hg zulassen.

Zeichnet man, wie es in Fig. 4 geschehen ist¹⁾, die Curven auf, welche die Dampfspannung der Lösungen bei 0° C. in ihrer Abhängigkeit von der Concentration (n) darstellt, so zeigen diese Curven sämtlich ein allen gemeinsames charakteristisches Verhalten: sie beginnen bei $n = 0$ mit einer für jeden gelösten Stoff spezifischen Neigung gegen die Horizontale, die Neigung wird mit abnehmender Verdünnung oder mit

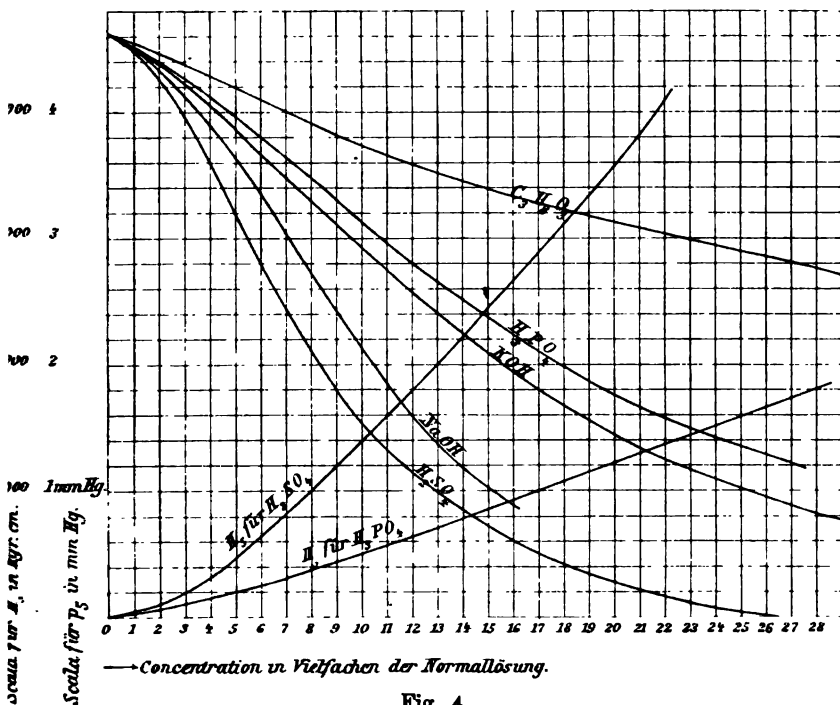


Fig. 4.

wachsendem n durchgängig continuirlich grösser, bis die Neigung ein gewisses Maximum erreicht, welches eine ziemlich ausgedehnte Strecke weit bestehen bleibt, dann haben die Curven sämtlich einen zweiten Wendepunkt; ihre Neigung wird wieder geringer, sie nähern sich, wie eine Exponentialcurve, dem Endwerth Null.

1) Die Curven der Calciumsalze sind, um die Uebersichtlichkeit nicht zu stören, weggelassen.

Genau dasselbe Verhalten beobachtete G. Tammann¹⁾ bei 100°, ein Beweis für die Gültigkeit des Babo'schen Gesetzes auch für diese Lösungen, und ebenso gaben meine früheren Beobachtungen an Salzlösungen bei 0° dasselbe Verhalten in Bezug auf den ersten Theil der Curven; der letzte konnte dort, wegen der beschränkten Löslichkeit der Salze, nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme schienen nur die wässerigen Lösungen von NaNO_3 zu machen, indessen sind auch bei diesen Lösungen Andeutungen vorhanden, dass sie dasselbe Verhalten zeigen, nur sind dort die Neigungsänderungen sehr kleine, so dass sie sich der sicheren Beobachtung entziehen.

Am deutlichsten zeigen den beschriebenen Verlauf die Curven für wässrige Lösungen von H_2SO_4 , NaOH , KOH , H_3PO_4 und ebenso die in die Figur nicht eingezeichneten Curven von $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und CaJ_2 . Weniger scharf, aber doch deutlich erkennbar, zeigt $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ in Lösung dasselbe Verhalten; bei diesen Lösungen sind die Richtungsänderungen nur sehr klein.

Die Curve von H_2SO_4 ergibt etwa für die Concentration 26 n p. = 0, d. h. wässrige Lösungen von H_2SO_4 , welche etwa 2 Molecüle H_2O auf 1 Molecül H_2SO_4 enthalten, haben bei 0° eine so geringe Dampfspannung, dass sie nicht mehr beobachtet werden konnte. Es zeigte sich hier die starke, wasserabsorbirende Kraft von H_2SO_4 ; concentrirte H_2SO_4 vermag so viel Wasser zu binden, dass 2 Molecüle H_2O auf 1 Molecül H_2SO_4 kommen, ohne dass die Dampfspannung merklich zugenommen, also auch die wasserabsorbirende Kraft der entstandenen Lösung merklich abgenommen hätte. Weit weniger energisch wirkt H_3PO_4 .

Nimmt man das Raoult'sche Gesetz der Dampfspannungsverminderung als ein allgemein gültiges Naturgesetz an, so könnte man aus den Beobachtungen der Dampfspannung der verdünnten Lösungen, z. B. der Normallösungen, die Dissociationscoefficienten im Sinne der Dissociationshypothese von Arrhenius berechnen. Man erhält so z. B. für die Normallösung von H_2SO_4 fast genau den Dissociationscoefficient 2

1) G. Tammann, Wied. Ann. 24. p. 523—569. 1885.

in glänzendster Uebereinstimmung mit der Anschauung, dass bei starker Verdünnung der Zerfall in die Ionen ein vollständiger ist. Indessen würde die Berechnung desselben Coefficienten aus der Beobachtung bei 0,607 n einen kleineren, bei 1,903 n einen grösseren Werth ergeben, im entschiedensten Widerspruch mit jener Anschauung.

Es erscheint mir weniger wichtig, die Einzelheiten meiner Beobachtungen zahlenmässig mit den Daten von Arrhenius zu vergleichen, als vielmehr die hier allgemein beobachtete Erscheinung, dass die Dampfspannungsverminderung schneller zunimmt als die Concentration, eine Erscheinung, welche den Beobachtungen und Berechnungen der Dissociationstheorie entschieden widerspricht, diesen gegenüber zu rechtfertigen.

Bevor ich zu dieser Aufgabe übergehe, berechne ich noch für die neu beobachteten Lösungen die Arbeiten Π , welche der osmotische Druck P , der Lösung gegen reines Wasser von 0° leisten muss, um 1 gr Wasser aus der Lösung zu entfernen. Diese Arbeit ist durch die van't Hoff'sche¹⁾ Gleichung

$$\Pi = R \vartheta \cdot \ln \frac{p_w}{p}$$

bestimmt, in der R die Gasconstante für 1 gr Wasser, also nach meinen früheren Beobachtungen²⁾:

$$R = 47,095 \frac{\text{Grammmeter}}{\text{Grad Celsius}} = 4,7095 \left(\frac{\text{km cm}}{^\circ \text{Celsius}} \right)$$

und $\vartheta = 273$ zu setzen ist. Das Verhältniss $p_w : p$ ist direct den Beobachtungen zu entnehmen.

1) Hr. Arrhenius hat daran Anstoss genommen (Z. S. phys. Chem. 10. p. 91. 1892), dass ich in meiner letzten Arbeit nach Ableitung dieser Gleichung im weiteren Verlauf der Discussion die Wendung „unsere Gleichung (6)“ gebraucht habe. Ich glaubte gegen Missdeutungen genügend geschützt zu sein, wenn ich im Eingang jener Betrachtungen hervorhob, dass sie von van't Hoff herrührten und von vielen Anderen, so auch von Hrn. Pupin mit gleichem Erfolg durchgeführt seien. Um jeden Zweifel auszuschliessen werde ich fortan mit Arrhenius jene Gleichung als die „van't Hoff'sche bezeichnen.

2) Wied. Ann. 38. p. 1—26. 1889.

Tabelle II.

Conc.	Π	Conc.	Π	Conc.	Π
1. H_2SO_4		3. NaOH		5. $(\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O})$	
0,607 n	23,66 kgcm	1,355 n	54,14 kgcm	0,982 n	58,25 kgcm
1,040 n	47,32	2,945 n	139,8	1,996 n	270,4
1,903 n	97,07	5,125 n	321,2	4,976 n	434,1
2,681 n	164,6	6,81 n	505,4	10,44 n	909,5
3,792 n	297,8	8,795 n	781,4		
4,908 n	456,8	11,86 n	1344,0		
5,598 n	575,8	14,9 n	1934,0		
8,164 n	1028,0			6. CaJ_2	
9,43 n	1301,0			0,992 n	57,61 kgcm
11,69 n	1727,0			2,032 n	146,4
16,19 n	2693,0			4,845 n	541,4
22,18 n	4170,0			6,934 n	905,1
2. H_3PO_4		4. KOH		7. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3$	
0,984 n	30,73 kgcm	0,995 n	36,18 kgcm	2,309 n	53,23 kgcm
2,278 n	69,18	1,939 n	75,46	5,581 n	145,6
4,02 n	142,3	3,232 n	123,7	9,581 n	255,8
7,914 n	358,2	4,846 n	218,9	20,16 n	507,5
12,74 n	685,7	7,214 n	368,1	39,51 n	894,1
22,47 n	1398,0	11,94 n	742,5		
39,88 n	2551,0	19,14 n	1407,0		
		31,23 n	2548,0		

Zwei der Curven, welche durch diese Zahlenreihen fixirt sind, finden sich auf Fig. 4 p. 63 wiedergegeben¹⁾; die Curven zeigen, dass die osmotischen Arbeiten bei grossen Verdünnungen durchaus nicht der Concentration proportional wachsen, sondern entgegen den Anschauungen der Dissociationstheorie mit zunehmender Concentration immer schneller und schneller, um dann in demjenigen Concentrationsintervall, wo die Curve für p , als Exponentialcurve angesehen werden kann, in gerade Linien überzugehen. Die Curven machen den Eindruck hyperbolischer Curven, lassen sich aber nicht als Hyperbeln darstellen.

Die nicht eingetragenen Curven für die übrigen Lösungen zeigen dasselbe Verhalten; kleine Abweichungen kommen — vermuthlich infolge des uncontrolirbaren Wassergehaltes des Glycerins — bei den Lösungen dieses Stoffes vor.

Will man von den osmotischen Arbeiten übergehen zu den osmotischen Drucken, so hat man die Zahlen für Π , zu

1) Als Ordinate gilt für diese Curven der zweite in Fig. 4 eingetragene Maassstab km. cm.

dividiren durch das Volumen, um welches das Volumen der Lösung von der angegebenen Verdünnung sich verringert, wenn ihr 1 gr Wasser entzogen wird. Bei Lösungen, bei denen keine Volumencontraction eintritt, kann man hierfür einfach 1 cm^3 setzen; die Zahlen Π stellen dann direct die osmotischen Drucke in Kilogramm per cm^2 , also nahezu in Atmosphären dar.

Bei Lösungen aber, bei deren Herstellung Volumencontraction eintritt, ist diese zu berücksichtigen. Gewöhnlich verfährt man dabei so, dass man die gesammte beobachtete Volumencontraction dem Wasser zuschreibt. Das ist aber, wie auch Ostwald¹⁾ bemerkt, nicht scharf; denn beobachtet wird durch die Aenderung des specifischen Gewichtes der Lösung die Summe der Volumenänderungen, welche beide Componenten der Lösung erleiden.

Man kann aber genügend scharf die Volumenänderung, welche bei Entziehung von 1 g Wasser auftritt, aus dem specifischen Gewicht und seiner Aenderung berechnen.

Denn denken wir uns eine Masse M einer Lösung vom specifischen Gewicht s und bezeichnen ds/dp die Aenderung des specifischen Gewichtes, wenn die Procentzahl p um die Einheit sich ändert, so enthält die Lösung $(p/100) \cdot M$ gr Säure und $(1 - (p/100)) M$ gr Wasser; ihre Concentration ist $p:100$.

Es werde nun — gleichgültig durch welchen Process — 1 gr. Wasser der Lösung entzogen, so enthält sie nachher:

$$\frac{p}{100} \cdot M \text{ gr Säure und } \left[\left(1 - \frac{p}{100} \right) M - 1 \right] \text{ gr Wasser,}$$

ihre Concentration wird also:

$$\frac{\text{Säure}}{\text{Säure} + \text{Wasser}} = \frac{p}{100} \cdot \frac{M}{M-1} = \frac{p + \frac{1}{M-1} \cdot p}{100}$$

p , die Procentzahl ist um $[1/(M-1)] \cdot p$ Einheiten gewachsen. Das specifische Gewicht s hat sich also geändert in

$$s + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{ds}{dp}.$$

Die Volumenverminderung Δv , welche die Lösung erleidet, wenn 1 g Wasser ihr entzogen wird, ergibt sich also durch:

1) Ostwald, Lehrbuch II. Aufl. 1. p. 184. 1892.

$$\Delta v = \frac{M}{s} - \frac{M-1}{s + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{ds}{dp}} = \frac{M}{s} - \frac{M-1}{s} \frac{1}{1 + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{ds}{dp}}.$$

Wählt man die Masse M sehr gross, so wird

$$\frac{p}{M-1} \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{ds}{dp}$$

sehr klein, man kann dann den Bruch in eine Reihe entwickeln, von der nur das erste Glied zu berücksichtigen ist, und man erhält dann:

$$\Delta v = \frac{1}{s} \left[1 + \frac{p}{s} \cdot \frac{ds}{dp} \right].^1)$$

In der folgenden Tabelle sind für Schwefelsäurelösungen nach den neuen von Pickering²⁾ erhaltenen Daten für 0° C.

1) Man muss sich hüten, das so berechnete Δv als das Volumen von 1 gr Wasser in der Lösung anzusehen; denn bezeichnet v_w dieses letztere und W die Menge Wassers, welche mit der Menge S der Säure zusammen die Gewichtsmenge M der Lösung gibt, so ist:

$$\Delta v = (W \cdot v_w + S \cdot v_s) - \left[(W-1) \left(v_w + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{dv_w}{dp} \right) + S \left(v_s + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{dv_s}{dp} \right) \right],$$

worin v_s noch das Volumen von 1 gr Säure in der Lösung bedeutet und die Differentialquotienten in demselben Sinne wie oben gebraucht sind. $p/(M-1)$ ist die durch die Entziehung von 1 gr Wasser hervorgebrachte oben berechnete Aenderung der Procentzahl p . Durch Auflösung erhält man:

$$\Delta v = v_w - \frac{W-1}{M-1} \cdot p \cdot \frac{dv_w}{dp} - \frac{S}{M-1} \cdot p \cdot \frac{dv_s}{dp}$$

und erkennt aus dieser Gleichung, dass nur dann $\Delta v = v_w$ ist, wenn $dv_w/dp = 0$ und $dv_s/dp = 0$ sind; denn die Factoren $(W-1)/(M-1)$ bez. $S/(M-1)$ können nicht durch Vergrösserung von M zum Verschwinden gebracht werden. Daher ist das berechnete Δv nur dann gleich dem Volumen der Gewichtseinheit Wassers in der Lösung, wenn die Fiction festgehalten wird, dass das restirende Lösungswasser und gelöste Säure ihr Volumen unverändert beibehalten. Dieselbe Fiction halten auch F. Kohlrausch und H. Hallwachs Gött. Nachr. 1893, p. 350—357 fest und daher führt die oben gegebene Ableitung zu genau denselben Resultaten. Eine Trennung der Volumenänderung in diejenige der Bestandtheile ist auch auf diesem Wege nicht ohne eine neue Annahme berechenbar.

2) Sp. U. Pickering, Journ. chem. soc. London. Transact. 57. p. 64—184. 1890.

die Volumenänderungen Δv berechnet, welche eine genügend grosse Menge Lösung der angegebenen Concentration erleidet, wenn ihr 1 gr Wasser entzogen wird.

Tabelle III.

Concentration	Gewichtsproc. Säure	s	$\frac{ds}{dp}$	Δr
0,607 n	5,61	1,0395	0,00 726	0,9997 cm ³
1,04 n	9,23	1,0673	0,00 748	0,9972
1,903 n	15,70	1,1166	0,00 782	0,9899
2,681 n	20,765	1,1567	0,00 800	0,9887
3,792 n	27,065	1,2072	0,00 810	0,9788
4,908 n	32,43	1,2519	0,00 830	0,9705
5,598 n	35,38	1,2766	0,00 845	0,9668
8,164 n	44,385	1,3560	0,00 920	0,9595
9,43 n	48	1,3902	0,00 962	0,9582
11,69 n	53,35	1,4429	0,01 007	0,9569
16,19 n	61,15	1,5255	0,01 110	0,9466
22,18 n	69,44	1,6089	0,01 165	0,9297

Die unter Δv angegebenen Zahlen thun dar, dass wenn man von den in Tabelle II bezeichneten Werthen der osmotischen Arbeiten II , übergehen will zu den osmotischen Drucken P , indem man die ersteren durch Δv dividirt, die so erhaltenen Zahlen für P , sich bei geringen Concentrationen fast gar nicht von den für II , berechneten unterscheiden. Erst bei Concentrationen, die grösser als $2n$ sind, werden die osmotischen Drucke um etwa 1 Proc. grösser, als die entsprechenden Arbeiten; bei $22,18n$ erreicht die Abweichung 7 Proc. Die Curve der osmotischen Drucke unterscheidet sich also nicht wesentlich von der in Fig. 4 gezeichneten der osmotischen Arbeiten. Auch die osmotischen Drucke wachsen mit zunehmendem n immer schneller und schneller; sie zeigen also dasselbe den Forderungen der Dissociationstheorie widersprechende Verhalten, wie die osmotischen Arbeiten.

Vergleich der gewonnenen Resultate mit der Dissociationstheorie.

Das allgemeine Ergebniss der mitgetheilten Beobachtungen, dass bei verdünnten Lösungen die Dampfspannungsvermindernngen der Concentration proportional oder schneller als diese wachsen und folglich die osmotischen Arbeiten ebenfalls der

Concentration proportional oder schneller als diese zunehmen, ist gegenüber den Folgerungen der Dissociationstheorie zu rechtfertigen.

Die Schlüsse dieser Theorie gelten nur für sehr verdünnte Lösungen und für diese sind die Dampfspannungen nicht direct beobachtet; indessen ist es wohl gerechtfertigt, aus den Beobachtungen z. B. für die Lösungen von H_2SO_4 in den Verdünnungen $0n$, $0,607n$, $1,04n$, $1,903n$ im Sinne der durch diese Beobachtungen festgelegten Curve zu interpoliren. Thut man das, so erhält man für die Lösungen von H_2SO_4 in Wasser folgende Tabelle für die Dampfspannung p , und die osmotischen Arbeiten bei 0° .

Tabelle IV.

Concentration	p ,	Π ,
$0n$	4,62 mm Hg	0
$\frac{1}{3}n$	4,606 " "	3,907 kgcm
$\frac{1}{2}n$	4,590 " "	8,378 " "
$\frac{2}{3}n$	4,548 " "	20,185 " "
n	4,460 " "	45,320 " "

Man ersieht, dass also auch bei den wässerigen Lösungen der H_2SO_4 , deren Concentration geringer ist als die der Normallösung, der obige Satz als gültig angenommen werden muss.

Ähnlich verhalten sich die Lösungen der Calciumsalze. Bei den übrigen Lösungen erhält man wohl Proportionalität in dem hier in Betracht kommenden Concentrationsintervall zwischen dieser und der osmotischen Arbeit, nie aber das, was die Dissociationstheorie nach den Gefrierpunktsbeobachtungen verlangt: Abweichung von der Proportionalität im entgegengesetzten Sinne.

An den Beobachtungen selbst lässt sich nicht viel rütteln; es ist wohl richtig, dass die kleinsten hier beobachteten Dampfspannungsverminderungen mit einem verhältnissmässig hohen procentualen Fehler behaftet sind, jedoch ist es gar nicht möglich, auch wenn man den grösstmöglichen Fehler zulässt, aus den Dampfspannungsbeobachtungen den Satz der Dissociationstheorie abzuleiten: die osmotische Arbeit wächst mit zunehmender Concentrirung langsamer als diese, weil die Dissociation abnimmt.

Dieser Satz ist gefolgert aus den Beobachtungen über

die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen mit Hülfe des van't Hoff'schen Satzes: die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional der osmotischen Arbeit.

An dem Ergebniss der Beobachtungen ist auch hier nicht viel zu rütteln; Thatsache ist, dass mit zunehmender Concentrirung der Lösung die Gefrierpunktsdepression langsamer zunimmt als die Concentrirung. Diese Thatsache ergeben die Beobachtungen von Arrhenius und vielen Anderen und die in neuester Zeit mit erstaunlicher Exactheit ausgeführten Messungen des Hrn. Loomis¹⁾ und des Hrn. Jones.²⁾

Dagegen ist der theoretische Satz van't Hoff's für die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischer Arbeit nur für „sehr verdünnte Lösungen“ gültig. Alle Beweise dieses Satzes, sowohl derjenige von van't Hoff³⁾, wie derjenige von Plank⁴⁾, wie auch der neueste von Arrhenius⁵⁾ müssen ganz bestimmte Vernachlässigungen zulassen, welche in jedem einzelnen Falle erst genau untersucht werden müssen.

Einige Beispiele mögen dies zeigen:

Der Beweis, den van't Hoff giebt, setzt voraus, dass die Gefrierwärme des reinen Wassers bei 0° gleich ist der Gefrierwärme der Lösung bei der Gefriertemperatur. In welchem Maasse ist diese Voraussetzung bei Normallösungen oder Lösungen grösserer Verdünnung erfüllt? Nehmen wir z. B. die Normallösung von H_2SO_4 , so ist mit geringen Vernachlässigungen ihre Gefrierwärme bei der Gefriertemperatur für soviel Lösung, dass 1 g aq darin enthalten ist, gleich der Gefrierwärme von 1 g Wasser bei 0°, also 80 cal plus der Lösungswärme, also 17,65 cal. Es ist nicht wohl angängig 80 + 17,65 gleich 80 zu setzen. Auch bei $\frac{1}{2}n$ oder $\frac{1}{4}n$; ja selbst bei $\frac{1}{8}n$ würde man nur mit Vorsicht 80 + 2,2 gleich 80 setzen dürfen.

Die Lösungswärme der H_2SO_4 in Wasser ist ja allerdings sehr gross, aber viele andere Stoffe wie NaOH KOH $CaCl_2$ CaJ_2 u. a. zeigen ähnlich grosse Wärmetönungen.

1) Loomis, Ber. d. chem. Ges. 26. p. 197—801. 1893.

2) H. C. Jones, Zeitschr. phys. Chem. 11. p. 110—116 und p. 521 bis 551. 1893.

3) Van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 1. p. 497. 1887.

4) M. Plank, Wied. Ann. 32. p. 462—503. 1887.

5) Sv. Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. 10. p. 90—92. 1892.

Bei Lösungen dieser Körper kann man also den van't Hoff'schen Satz, wenn man von ihm eine Sicherheit von 1 Proc. verlangt, nur bis etwa zu Concentrirungen von höchstens $0,1\ n$ zulassen.

Bei den meisten anorganischen Salzen ist die Lösungswärme zur Normallösung rund -5 cal. , so bei KCl , KBr , KJ , NaNO_3 etc. Auch bei diesen kann man die Gleichheit $80 - 5 = 80$ nicht zulassen. Bei diesen Körpern kann man also den Gültigkeitsbereich des in Rede stehenden Satzes zwar etwas weiter nehmen, als bei den ersten Beispielen, jedoch immerhin nur bis zu $\frac{1}{7}\ n$, wenn man 1 Proc. Genauigkeit verlangt.

Es ist hiernach ersichtlich, dass die Zulässigkeit des Satzes von van't Hoff in jedem speciellen Falle erst zu prüfen ist. Aehnlich verhält es sich mit dem Beweise von Plank, wenn auch die Voraussetzungen sich nicht so übersichtlich verfolgen lassen.

Ich hebe hervor, dass die Autoren sich der gemachten Voraussetzungen auch völlig klar waren und sie gebührend hervorgehoben haben. Leider sind dieselben in der Folge nicht genug beachtet.

In neuerer Zeit hat Hr. Arrhenius¹⁾ einen anderen Beweis für die Gültigkeit des Satzes von van't Hoff gegeben, aus welchem folgt, „dass die auf 0° C. reducirte osmotische Arbeit der Gefrierpunktserniedrigung ausserordentlich nahe proportional ist (bis zu Temperaturen von -15° C. erreicht die Abweichung nicht 1 Proc.).“

Das widerspricht vollkommen den soeben angestellten Betrachtungen; denn einer Gefrierpunktserniedrigung von 15° C. entspricht bei den oben angeführten Salzen eine Concentration von etwa $4\ n$, während oben als Gültigkeitsbereich bei diesen Körpern nur $\frac{1}{7}\ n$ zugelassen wurde.

Der Beweis von Arrhenius geht folgenden Gang: Aus der von Regnault empirisch ermittelten Verdampfungswärme λ des Wassers

$$\lambda = 596,7 - 0,57 \cdot t$$

1) Arrhenius, l. c.

und derjenigen des Eises gleich derjenigen des Wassers plus Schmelzwärme des Eises

$$\lambda_1 = 596,7 + 79,7 - 0,57 \cdot t + 0,475 \cdot t = 676,4 - 0,095 \cdot t$$

wird durch Integration der bekannten Formel der mechanischen Wärmetheorie

$$A \cdot \lambda = v \cdot \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \ln p$$

ein Ausdruck für $\ln p_w$ für Wasser und ebenso für $\ln p_e$ für Eis abgeleitet. Es wird also aus der empirischen Formel für die Verdampfungswärme die Dampfspannungcurve abgeleitet.

Indem nun weiter der Satz benutzt wird, dass im Gefrierpunkte die osmotische Arbeit durch die oben mehrfach benutzte van't Hoff'sche Gleichung gegeben ist und weiter im Gefrierpunkte die Dampfspannung p_e des Eises gleich derjenigen p , der Lösung sein muss, ergibt sich die von Arrhenius gezogene Folgerung mit Nothwendigkeit.

In formaler Beziehung ist gegen diesen Beweis nichts einzuwenden; aber Hr. Arrhenius hat übersehen, dass so fruchtbar die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung für die Verdampfungswärme

$$A \cdot \lambda = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \ln p$$

ist, wenn es sich darum handelt, die Wärmegrößen aus Temperatur und Druck zu berechnen, so unmöglich es ist, aus den beobachteten Verdampfungswärmen mit genügender Sicherheit eine Dampfspannungcurve zu berechnen.

Das hat ja schon Clausius erkannt und ist allgemein zugestanden.

Herr Arrhenius hält es in dem Temperaturintervall von -30°C. bis $+30^\circ \text{C.}$ für genügend genau für Wasser

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{A}{R} \frac{1}{(273 + t)^2} \cdot (596,7 - 0,57 \cdot t)$$

zu setzen; aus Regnault's Beobachtungen¹⁾ folgt

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = a \cdot \alpha^t + b \cdot \beta^t$$

Beide Ausdrücke geben durchaus verschiedene Werthe für

1) Vgl. Clausius, Abh. (2. Aufl.) 1. p. 276. 1876.

$(d/dt) \ln p$ und noch grössere Verschiedenheiten für $\ln p$. Nun kommt es aber bei Arrhenius nicht nur darauf an, dass jeder der so gewonnenen Ausdrücke für $\ln p_w$ und $\ln p_s$ hinreichend genau ist, sondern dass auch ihre Differenz vollkommen scharf die Differenz der Dampfdrucke über Wasser und Eis bei gleichen Temperaturen wiedergibt. Das kann bei so ungenauen empirischen Formeln nicht erwartet werden und daher ist der von Arrhenius gefolgerte Schluss hinfällig.

Es gibt nun ein verhältnissmässig einfaches Mittel, sich über den Gültigkeitsbereich des Satzes von van't Hoff Aufklärung zu verschaffen. Wir fragen nur: Wie weit entsprechen proportionalen Dampfdruckverminderungen proportionale Gefrierpunktsdepressionen.

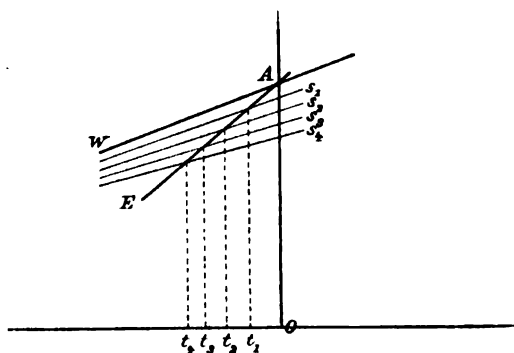


Fig. 5.

Wir können ja durch die scharfe Beziehung von van't Hoff zwischen osmotischer Arbeit und Dampfdruck:

$$\Pi_s = R \vartheta \ln \frac{p_w}{p_s} = R \vartheta \left[\frac{p_w - p_s}{p_w} + \frac{1}{2} \left(\frac{p_w - p_s}{p_w} \right)^2 + \dots \right]$$

die jeder willkürlich gegebenen Dampfspannungsverminderung entsprechende osmotische Arbeit berechnen. Andererseits können wir auch ebenso die zu jeder willkürlich gegebenen Dampfspannungsverminderung zugehörige Gefrierpunktsdepression ermitteln. Ein Vergleich der Resultate beider Berechnungen lässt dann den Gültigkeitsbereich von van't Hoff's Satz erkennen.

Stellt in der bekannten Construction der Fig. 5 die Ordinate OA den Dampfdruck des reinen Wassers bei der Temperatur 0°C . dar, AW die Dampfdruckcurve desselben, AE die des Eises bei Temperaturen unter 0°C . und seien die Curven s_1, s_2, s_3, s_4 Dampfdruckcurven von Lösungen, welche

die ein-, zwei-, drei- und vierfache Dampfspannungsverminderung bei 0° zeigen, so zeigt die Construction unmittelbar, dass die Gefriertemperatur der Lösungen oder der Schnittpunkt der Eis- und der Lösungscurven im ein- bis vierfachen Abstände von OA liegen, wenn erstens die Eis- und Wassercurve als gerade Linien betrachtet werden können, und zweitens, wenn die Lösungscurven der Wassercurve parallel sind. Wir wissen aber, dass die letzte Bedingung nicht erfüllt ist, vielmehr, dass nach dem Babo'schen Gesetz die Lösungscurven der Wassercurve proportional, nicht parallel verlaufen. Daraus folgt, dass die Lösungscurven eine mit abnehmender Temperatur convergirende Curvenschar bilden und dass folglich die Schnittpunkte mit der festliegenden Eiscurve immer näher aneinanderrücken müssen, je weiter sie vom Nullpunkt abliegen.

Eine einfache Berechnung gestattet zu beurtheilen, ob und in welchem Maasse dieser Umstand in Betracht kommt.

Legt man die Beobachtungen von W. Fischer¹⁾ zu Grunde, so ist bei Temperaturen unter 0° die Wassercurve bis zu $t = -10^\circ$ gegeben durch:

$$p_w = 4,628 + 0,32535 \cdot t + 0,008705 \cdot t^2,$$

diejenige des Eises durch:

$$p_e = 4,628 + 0,37190 \cdot t + 0,011041 \cdot t^2.$$

Es seien nun eine Schar von Lösungscurven gegeben, für welche an jeder Stelle ihrer Bahn

$$p_s = \alpha \cdot p_w$$

sei, worin α ein willkürlich festgesetzter Proportionalitätsfactor, also $(1 - \alpha)$ die relative Dampfspannungsverminderung bei 0° ist, so erhalten wir die Gefriertemperatur, indem wir aus der Gleichung

$$p_e = p_s = \alpha \cdot p_w$$

t unter Benutzung der Beobachtungen von Fischer berechnen. In der Tabelle V ist das Resultat der Berechnung zusammengestellt; in ihr ist unter $p_w - p_s$ die willkürlich gewählte Dampfdruckverminderung angegeben; Π zeigt die entsprechende osmotische Arbeit bei 0° berechnet nach van't Hoff's Gleichung

1) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400—433. 1886.

unter Benutzung der schon vorn benutzten Constanten. Die Spalte t gibt die nach Fischer's Beobachtungen berechnete Gefrierpunkttemperatur, welche der gewählten Dampfdruckverminderung entspricht, t' dieselbe, wenn genaue Proportionalität zwischen $p_w - p_s$ und t bestünde, t'' wenn Proportionalität zwischen Π_s und t herrschte; endlich Δ' und Δ'' die Differenzen $t' - t$ bez. $t'' - t$ in Procenten von t . Δ'' zeigt also direct die Ungenauigkeit des Satzes von van't Hoff.

Tabelle V.

$p_w - p_s$ in mm Hg	Π_s	t	t'	t''	Δ'	Δ''
0,00125	0,347 kgcm	-0,026836° C.	-0,026836° C.	-0,026836° C.	0	0
0,00250	0,694	-0,05362	-0,053672	-0,053672	0,1	0,1
0,0050	1,388	-0,10715	-0,10734	-0,10734	0,2%	0,2%
0,01	2,777	-0,2138	-0,2147	-0,21476	0,4%	0,4%
0,02	5,556	-0,4258	-0,4294	-0,4299	0,8%	1%
0,04	11,160	-0,8466	-0,85875	-0,8631	1,45%	2%
0,08	22,43	-1,6655	-1,7150	-1,7347	3%	3,9%
0,16	45,32	-3,250	-3,435	-3,505	5,8%	7,8%

Die in dieser Tabelle zusammengestellten Zahlen beweisen, dass der Satz von van't Hoff: die osmotische Arbeit beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels ist proportional der Gefrierpunktsdepression, welche die Lösung zeigt, mit einer Sicherheit von 1 Proc. nur für solche wässerigen Lösungen gilt, deren Gefrierpunktsdepression nicht grösser als 0,4° C. ist, oder deren Concentration nicht grösser als etwa 0,1 — 0,15 % für Electrolyte. Alle Folgerungen, welche sich auf Beobachtungen stützen, welche diese Grenze überschreiten, sind lediglich infolge der Convergenz der Lösungs- und Wassercurve mit einem mit zunehmender Depression schnell wachsendem Fehler behaftet. Ziemlich die Hälfte aller Gefrierpunktsbeobachtungen, welche ausgeführt sind, überschreiten jene Grenze.

Den wässerigen Normallösungen „stark dissociirter“ Electrolyte entspricht ungefähr die letzte Zahlenreihe der Tabelle V; bei diesen würde also der in Rede stehende Satz um etwa 8 Proc. ungenau sein.

Die vorstehende Berechnung setzt die strenge Gültigkeit des v. Babo'schen Gesetzes voraus; diese Voraussetzung ist

nicht ganz scharf. Wir wissen¹⁾, dass bei allen Körpern, welche sich bei 0° mit Wärmeabsorption, wie die meisten Salze, lösen, die Lösungscurve unter etwas geringerem Winkel die Ordinate bei $t = 0^{\circ}$ durchschneidet, als es die Wassercurve thut. Hierdurch wird bei diesen Lösungen die obige Abweichung vergrössert. Umgekehrt wird sie verringert bei den Lösungen, die unter Wärmeentwicklung erfolgen. Es zeigt sich hierin der neuerdings von Hrn. W. Nernst²⁾ betonte Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Gefrierpunktsdepression. Die Neigungsänderungen sind aber nur äusserst kleine, denn sie sind nach der Kirchhoff'schen Gleichung für die Lösungswärme gegeben durch das Verhältniss dieser zur Verdampfungswärme; da letztere für Wasser sehr gross ist, die Lösungswärme also nur ein sehr kleiner Bruchtheil von ihr ist, so ist die Neigungsänderung der Dampfdruckcurve der Lösung gegen die des Wassers sehr klein. Für die Lösungen von NaCl in Wasser verschwindet sie fast ganz und gar³⁾; für diese Lösungen trifft also die in der Tabelle V wiedergegebene Berechnung vollkommen zu.

In neuerer Zeit hat Hr. H. C. Jones³⁾ an einer Reihe von sehr verdünnten wässerigen Lösungen Gefrierpunktsdepressionen mit einer Genauigkeit beobachtet, wie sie wohl noch nie erreicht ist, und aus seinen Resultaten die Parallelität zwischen molecularer Gefrierpunktserniedrigung und electricischer Leitfähigkeit nachzuweisen gesucht. Hr. Jones beobachtet die Gefriertemperaturen mit einem in tausendstel Grade getheilten Beckmann'schen Thermometer, an dem $0,0001^{\circ}$ C. noch abgelesen werden konnte, und gibt an, dass die Beobachtungen auf $0,0002^{\circ}$ C. genau sind. Wenn man bedenkt, dass das von Hrn. Jones benutzte Thermometer schon eine Aenderung des Barometerstandes um 10 mm Hg an der veränderten Gefriertemperatur des Wassers erkennen lassen muss, dass folglich auch dieses Thermometer in den unteren Schichten der Lösung eine merklich andere Gefriertemperatur anzeigen muss, als in den oberen, weil durch den hydrostatischen Druck

1) Vgl. meine letzte Arbeit Wied. Ann. 45. p. 207—215. 1892.

2) W. Nernst, Gött. Nachr. vom J. 1892. p. 428.

3) H. C. Jones, l. c.

der letzten die Gefriertemperatur in den unteren Schichten verändert sein muss; wenn man weiter bedenkt, dass es doch wohl absolut unmöglich ist zu garantiren, dass das ausserordentlich grosse thermometrische Gefäss auf Zehntausendstel eines Grades die Temperatur der gefrierenden Lösung angenommen hat, zumal man bei der Ablesung der Temperatur nicht unbeschränkt lange Zeit warten kann, weil sich infolge des Ausfrierens die Concentration der Lösung ändert, so wird man den Zweifel darüber nicht unterdrücken können, ob denn die angegebene Genauigkeit der Beobachtung durch thermometrische Bestimmungen überhaupt erreichbar ist. Indessen muss man wohl der Kritik des Beobachters vertrauen und seine Folgerungen anerkennen, soweit sie sich auf Gefrierpunktsdepressionen stützen, die kleiner als $0,4^{\circ}\text{C}$. sind oder Concentrationen kleiner als $0,1\text{ }n$ bei Electrolyten. Wo aber diese Grenze überschritten wird, ist im wesentlichen nur die Convergenz der Lösungscurven beobachtet. Das zeigen am deutlichsten die Beobachtungen an NaCl -Lösungen, für welche auch die vorn durchgeführte Berechnung völlig scharf ist.

Für diese sind folgende Resultate angegeben:

Concentration	Erniedrigung	Grammmolecül Erniedrigung
$0,0298\text{ }n$	$0,1054^{\circ}\text{C}$.	3,537
$0,15\text{ }n$	$0,517^{\circ}\text{C}$.	3,446
$0,4585\text{ }n$	$1,541^{\circ}\text{C}$.	3,361

Berücksichtigt man, dass bei der zweiten dieser Beobachtungen schon lediglich infolge der Convergenz der Dampfdruckcurven des Wassers und der Lösung eine Abweichung von der Proportionalität von über 1 Proc., für die dritte eine solche von fast 3 Proc. vorhanden ist, so erhält man die Grammmolecül-Erniedrigungen 3,48 bez. 3,46, also Zahlen, die unter sich als gleich anerkannt werden müssen und von der für $0,0298\text{ }n$ erhaltenen 3,537 nur um kaum 2 Proc. abweichen, eine Differenz, welche man für Versuchsunsicherheit anzusehen, sich leicht verleitet fühlt. Somit folgt aus diesen Versuchen, dass der van't Hoff'sche Factor i für Kochsalzlösungen in dem angegebenen Concentrationsintervall constant gleich 1,9 ist oder sich höchstens nur um 2 Proc. ändert. Nach der electrischen Leitfähigkeit berechnet, müsste er sich in diesem Intervall von 1,9 auf 1,75 ändern.

Eine Parallelität des Ganges der molecularen Gefrierpunktsverminderung und der electrischen Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Concentration kann also aus diesen Versuchen nicht gefolgert werden. Dagegen stimmen die Gefrierpunktsbeobachtungen vollkommen mit meinen Dampfspannungsbeobachtungen. Letztere hatten für NaCl ¹⁾ den van't Hoff'schen Factor $i = 1,92$ ergeben in Uebereinstimmung mit der obigen Berechnung der Beobachtungen des Hrn. Jones. Nimmt man die älteren Beobachtungen von Rüdorff²⁾ hinzu, welche ergaben, dass bis zu etwa $3n$ die Gefrierpunktsdepression für NaCl dem Salzgehalte proportional sind, und vergegenwärtigt man sich die Construction auf p. 74, so erkennt man sofort, dass, wenn die Gefrierpunktsverminderungen dem Salzgehalte proportional sind, die Dampfdrucke bei 0° nothwendig schneller abnehmen müssen oder der Factor i wachsen muss. Meine früheren Messungen an NaCl -Lösungen ergaben dies Resultat; meine jetzigen an $(\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$ ergeben dasselbe; auch bei diesem Salz hat Rüdorff Proportionalität der Gefriertemperatur mit dem Salzgehalt beobachtet. Ebenso stimmen vollkommen die Dampfspannungs- und Gefrierpunktsbeobachtungen bei KCl , NaNO_3 und ebenso die neu gewonnenen Resultate für die H_2SO_4 -Lösungen mit Pickering's³⁾ entsprechenden Beobachtungen.

Ein genaueres Eingehen auf einen Vergleich der letzteren möchte ich einer experimentellen Arbeit vorbehalten, welche ich angeregt habe.

Die Dampfdruckänderungen vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie.

Zum Schlusse gebe ich die Resultate einer Berechnung, welche zwar nicht eine strenge kinetische Theorie der Flüssigkeiten geben soll, wohl aber, wie mir scheint, bemerkenswerthe Anhaltspunkte für eine solche aufweist.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 42. p. 513—536. 1891.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. 114. p. 63—82. 1861; 116. p. 55—73. 1862; 145. p. 599—622. 1871. Vgl. auch Ostwald's Lehrbuch. 2. Aufl. 1. p. 742. 1891.

3) Sp. U. Pickering, Journ. chem. soc. London. Transact. 57. p. 331—369. 1890.

Die Grundzüge einer solchen sind schon von Clausius gegeben; Hr. G. Jäger¹⁾ hat in einer Reihe von Abhandlungen denselben Gegenstand behandelt, jedoch in vielfach abweichender Weise und mit oft ganz anderen Resultaten.

Die Clausius'sche Grundanschauung ist die, dass auch in einer homogenen Flüssigkeit ein ähnlicher Zustand molecularer Bewegung besteht, wie in einem Gase; ist eine homogene Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf dauernd in Berührung, so gehen durch die Flächeneinheit der Flüssigkeit in der Zeiteinheit ebensoviel Moleküle in den Dampfraum über, wie aus diesem in die Flüssigkeit hineinschiessen.

Bezeichnet N die Zahl der Moleküle in der Raumeinheit der Flüssigkeit, sei m das für den flüssigen und gasförmigen Zustand gleiche Moleculargewicht, c die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Molecularbewegung in der Flüssigkeit, so ist nach dem Maxwell'schen Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung die Zahl derjenigen Moleküle, welche eine Geschwindigkeitscomponente u senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit haben:

$$N \cdot \sqrt{\frac{k m}{\pi}} \cdot e^{-k m u^2} \cdot du$$

und k ist eine reine Function der Temperatur und bestimmt durch

$$\frac{3}{4k} = \frac{1}{2} m \cdot c^2.$$

Die Zahl der Moleküle, welche pro Flächen- und Zeiteinheit an die Oberfläche gelangen, wird dann:

$$r = \int_0^{\infty} N \cdot u \cdot \sqrt{\frac{k m}{\pi}} e^{-k m u^2} \cdot du = N \cdot \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{u}{c} \cdot e^{-\frac{3}{2} \left(\frac{u}{c}\right)^2} \cdot du.$$

Nimmt man nun mit G. Jäger an, dass zum Durchbrechen der Flüssigkeitsoberfläche eine gewisse Grenzgeschwindigkeit v nöthig ist; dass also alle diejenigen Moleküle, welche mit einer kleineren Geschwindigkeit, als diese an die Oberfläche gelangen, durch den ihrer Bewegungsrichtung entgegenwirkenden Cohäsionsdruck festgehalten werden, dagegen die Moleküle mit

1) G. Jäger in einer grösseren Reihe von Abhandlungen in den Wien. Ber. 1890—1892.

gleicher oder grösserer Geschwindigkeit infolge ihrer grösseren lebendigen Kraft jenen Druck überwinden, so erhält man die Zahl v_+ der letzteren durch:

$$v_+ = N \cdot \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{u}{c} e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{u}{c}\right)^2} \cdot du = N \cdot \sqrt{\frac{1}{6\pi}} \cdot c \cdot e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2}.$$

Für die aus dem Dampfraume an die Flüssigkeitsoberfläche heranschliessenden Molecüle v' ist eine solche Grenzgeschwindigkeit nicht nöthig; alle Molecüle, welche überhaupt aus dem Dampfraume an die Oberfläche gelangen, werden in ihr festgehalten werden. Ihre Zahl pro Zeit- und Flächeneinheit wird also, wenn die gestrichenen Buchstaben die analoge Bedeutung für den Dampfraum haben:

$$v' = N' \cdot \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{u'}{c'} e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{u'}{c'}\right)^2} \cdot du' = N' \cdot \sqrt{\frac{1}{6\pi}} \cdot c'.$$

Die Annahme von Clausius liefert dann die Gleichung:

$$(1) \quad N \cdot c e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2} = N' \cdot c'.$$

Für jeden weiteren Schritt ist eine bestimmte Annahme über das Verhältniss von c zu c' , also für die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung in Flüssigkeit und Dampf bei derselben Temperatur nöthig.

Die einfachste Annahme ist $c = c'$ zu setzen oder anzunehmen: die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung in Flüssigkeit und Dampf ist bei gleicher Temperatur dieselbe.

Diese Annahme bietet jedenfalls von vornherein nichts widersinniges. Ihre Zulässigkeit kann nur durch ihre Consequenzen geprüft werden.

Bevor ich das thue, mache ich auf eine andere Fassung derselben Annahme aufmerksam. Dieselbe besagt auch:

Ist eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf bei constanter Temperatur in Berührung, so ist nicht nur die Zahl der herein- und herausschiessenden Molecüle dieselbe, sondern auch die pro Flächen- und Zeiteinheit zu- und fortgeführte kinetische Energie dieselbe.

Diese Fassung, die mir anfänglich weniger bedenklich erschien, besagt dasselbe; man erkennt das leicht, wenn man die von den v_+ und v' mitgeführte Energie nach bekannter Weise berechnet.

Wohl zu bemerken ist, dass die gemachte Annahme die Flüssigkeit, wie ein vollkommenes Gas behandelt, die Flüssigkeitsoberfläche fungirt etwa wie eine halbdurchlässige Membran, welche von der einen Seite alle Molecüle hindurchlässt, von der anderen nur die mit grossen Geschwindigkeiten auftreffenden.

Solange man es nur mit einer homogenen Flüssigkeit zu thun hat, führen die Folgerungen zu merkwürdigen Uebereinstimmungen.

Aus Gleichung 1 folgt, wenn $c = c'$ ist, indem man beide Seiten mit m multiplicirt:

$$(2) \quad N \cdot m \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{v}{c} \right)^2} = N' \cdot m$$

oder indem man $1/(N \cdot m) = V_d$, spezifisches Volumen des gesättigten Dampfes, $1/(N' \cdot m) = V_f$ spezifisches Volumen der Flüssigkeit setzt:

$$\frac{V_d}{V_f} = e^{\frac{1}{2} \left(\frac{v}{c} \right)^2}$$

das spezifische Volumen des Dampfes, gemessen durch dasjenige der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur, ändert sich wie eine Exponentialfunction.

Für den Dampfdruck p gilt, so lange der Dampf nicht zu dicht ist, also das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz gilt, oder die Correction von van der Waals unberücksichtigt bleiben darf, die bekannte Gleichung

$$p = \frac{1}{3} N' \cdot m \cdot c^2$$

oder unter Benutzung der Gleichung 1.

$$p = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot c^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{v}{c} \right)^2}$$

und

$$c^2 = c_0^2 (1 + \alpha t),$$

wo α der Ausdehnungscoefficient der idealen Gase ist. Nm , die Masse in der Raumeinheit der Flüssigkeit ändert sich mit der Temperatur, wie ihre Dichte, also

$$N \cdot m = N_0 \cdot m \cdot d_t.$$

Es bleibt nur noch übrig, über die Aenderung von v^2 mit der Temperatur eine bestimmte Annahme zu machen, und die so auf kinetischer Grundlage gewonnene Gleichung für p mit den Beobachtungen über den Dampfdruck verschiedener Flüssigkeiten zu vergleichen. Nach den vorn innegehaltenen Anschauungen ist $\frac{1}{3} m v^2$ diejenige lebendige Kraft, welche den Cohäsionsdruck in der Flüssigkeitsoberfläche gerade zu überwinden vermag. Den Cohäsionsdruck K kennen wir allerdings nicht, wissen aber, dass die Capillarconstante H eine dem Cohäsionsdruck K gleichartige Grösse ist. Da H sich nach den Beobachtungen sehr nahe linear mit der Temperatur ändert, werden wir also auch zu setzen versuchen:

$$v^2 = v_0^2 (1 - \epsilon t)$$

und erhalten somit

$$(3) \quad p = \left[\frac{1}{3} N_0 \cdot m c_0^2 \right] \cdot d_t (1 + \alpha \cdot t) e^{-\frac{2}{3} \left(\frac{v}{c} \right)_0^2 \frac{1 - \epsilon t}{1 + \alpha t}}$$

Wenn man bedenkt, dass in dieser Gleichung $\left(\frac{1}{3} N \cdot m \cdot c_0^2 \right)$ für jede Flüssigkeit schon bestimmt ist dadurch, dass bei jeder Temperatur, also auch bei 0° , $m \cdot c_0^2$ für die Dämpfe aller Flüssigkeiten, also auch für diese selbst, dasselbe ist, wie für die idealen Gase, N aber einfach aus Dichte und Moleculargewicht zu berechnen ist, so bleiben nur zwei Constanten $\frac{2}{3} \left(v/c \right)_0^2$ und ϵ durch zwei willkürlich auszuwählende Dampfdruckbeobachtungen zu bestimmen. Trotz dieser beschränkten Zahl willkürlicher Constanten erhält man eine völlig exacte Uebereinstimmung zwischen Berechnung nach Formel 3 und Beobachtung innerhalb der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher das M.G.L. Gesetz für den Dampf als gültig angenommen werden kann, für Wasser bis etwa 40° , für Aethylalkohol und Aether¹⁾ bis zum Siedepunkt.

1) Die auffällige Thatsache, dass beim Wasser die Formel 3 nur bis etwa 40° , beim Alkohol dagegen bis zum Siedepunkt 78° gute Uebereinstimmung mit der Beobachtung gibt, erklärt sich durch folgende Ueberlegung:

Die Abweichung der Dämpfe und Gase von den Gasgesetzen ist um so grösser, je grösser die Zahl der Zusammenstösse der Molecüle in der Zeit- und Raumeinheit ist. Nach den Gleichungen der kinetischen Gastheorie ist diese Zahl

$$\pi \cdot \sqrt{2} \cdot N^2 \cdot \Omega \cdot c^2$$

Ich gebe die Constanten für diese 3 Flüssigkeiten an, in dem $N \cdot m \cdot c_0^3$ für 1 gr Flüssigkeit berechnet ist; für den Druck sind mm Hg nach Regnault's Beobachtungen, also nicht absolute Einheiten benutzt.

	$\frac{1}{3} N \cdot m \cdot c_0^3$	$\frac{1}{3} \left(\frac{v}{c} \right)_0^2$	ϵ
Wasser	945 625	12,2291	0,001844
Aethylalkohol	370 025	10,0644	0,002771
Aethyläther	230 020	6,8223	0,002720

Die Dampfdrucke für Wasser bis 50° berechnet mit diesen Constanten sind in der folgenden Tabelle mit Regnault's Daten nach Broch's Berechnung verglichen.

t	p berechnet	p nach Regnault
0°	4,62 mm Hg	4,62 ¹⁾
10°	9,17	9,14
20°	17,371	17,363
30°	31,553	31,51
40°	55,13	54,87
50°	93,10	91,98

Wie man sieht, stimmen die nach Gleichung 3 berechneten Drucke mit den Zahlen Regnault's so genau überein, wie diese selbst nur beobachtet werden können. Bei 40° beginnt die Abweichung der Dämpfe vom M. G. L.-Gesetz merkbar zu werden, bei 50° ist die Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung grösser, als der mögliche Fehler der letzteren; die Differenz wächst weiter bei den höheren Temperaturen.

Die Constanten ($\frac{1}{3} N_0 m c_0^3$) für die drei angeführten Flüssigkeiten stehen unter einander in der Beziehung, dass sie mit dem Moleculargewicht multiplicirt constante Zahlen ergeben.

Es ist gewiss sehr auffallend, dass die Temperaturcoefficienten

wo Ω die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, ϵ die Wirkungssphäre bedeutet. Bei einer gegebenen Temperatur ist für den Dampf des Wassers wegen seines enorm kleinen Moleculargewichtes Ω grösser, als beim Alkohol. Ist nun $\Lambda^3 \cdot \epsilon^2$ für die Dämpfe beider Flüssigkeiten nicht sehr verschieden, so ist folglich die Zahl der Zusammenstösse und damit die Abweichung von den Gasgesetzen beim Wasser grösser als beim Alkohol.

1) Nach eigenen Messungen.

s nahe mit den Temperaturcoefficienten der Capillarconstanten der genannten Flüssigkeiten zusammenfallen.¹⁾

Ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme $c = c'$, also der Voraussetzung, dass die mittlere lebendige Kraft aller Molecüle sowohl in einer homogenen Flüssigkeit, wie in Gasen bei gleicher Temperatur dieselbe ist, ist durch diese Berechnung nicht erbracht; denn es ist sehr wohl möglich, dass man auch bei einer anderen Voraussetzung zu ähnlich gut stimmenden Ausdrücken für p gelangen kann.

Geht man von den homogenen Flüssigkeiten zu inhomogenen, also Lösungen über, so muss man im Sinne der gemachten Annahme auch nothwendig den Molecülen der gelösten Körper dieselbe mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung zuschreiben, wie denen des Lösungsmittels und denen des Dampfes. Wir kommen also nothwendig zu derselben Hypothese, die Boltzmann²⁾, Riecke³⁾ und Lorentz⁴⁾ gemacht haben, um auf kinetischer Grundlage die Gesetze van't Hoff's abzuleiten.

Diese Gesetze sind aber nothwendige Folgen der Erscheinung der Dampfspannungsverminderung durch gelöste Körper. Wir müssen also suchen, diese im ersten Theile dieser Arbeit mitgetheilten Beobachtungen über die Dampfspannungen wässeriger Lösungen auf kinetischer Grundlage ausgehend von Gleichung 3 zu erklären.

Nimmt man diese Gleichung in der für Wasser von 0° geltenden Form:

$$p = \frac{1}{3} Nm \cdot c_0^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{v}{c} \right)^2}$$

so wird man zunächst, weil ja die Cohäsion der Lösungen nach den Beobachtungen von Quincke, Volkmann u. A. sich

1) Vgl. G. Jäger, Wien. Ber. 100. Abth. IIa p. 245—270. 1891. Die von Hrn. Jäger geführte Berechnung unterscheidet sich dadurch wesentlich von der hier gegebenen, dass er die Annahme $c = c'$ nicht macht. In Folge davon bleiben ihm 3 willkürliche Constanten aus 3 Dampfspannungsbeobachtungen zu bestimmen und die eine von ihnen ($\frac{1}{3} N_0 \cdot m \cdot c_0^2$) hat nicht die einfache kinetische Bedeutung wie die obige.

2) Boltzmann, Zeitschr. phys. Chem. 6. p. 474—480. 1890 und 7. p. 88—90. 1891.

3) Riecke, Zeitschr. phys. Chem. 7. p. 36—54. 1891.

4) Lorentz, Zeitschr. phys. Chem. 6. 564—572. 1890.

dem Salzgehalt proportional ändert, versuchen, auch für v^3 oder die lebendige Kraft der Molecularbewegung, welche zum Durchbrechen des Flüssigkeitsverbandes nöthig ist, eine lineare Abhängigkeit vom Salzgehalt anzusetzen und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass auch N , die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Zahl verdampfbarer Molecüle, sich in leicht berechenbarer Weise für Lösungen ändert, die Curven zu berechnen suchen, welche die Dampfspannungen in der Abhängigkeit vom Salzgehalt darstellen.

Das gelingt aber durchaus nicht auf diesem Wege, man muss also zu complicirteren Annahmen übergehen.

Eine kurze Ueberlegung sei in dieser Beziehung noch gestattet:

Bei den bisher untersuchten Lösungen solcher Körper, welche für sich selbst bei den in Betracht kommenden Temperaturen keine merkliche Dampfspannung haben, tritt durchgehend eine Verminderung der Dampfspannung des Lösungsmittels ein. Diese kann, wie es Hr. Boltzmann als möglich ausspricht, dadurch bewirkt sein, dass die Molecüle des Lösungsmittels gegen die des gelösten Körpers eine andere Reibung haben, als gegen gleichartige. Sie kann aber auch dadurch bedingt sein, dass die verdampfbaren Molecüle sich längere Zeit bei den wechselseitigen Zusammenstößen innerhalb der Wirkungssphären der nicht verdampfbaren Moleküle bewegen, weil diese Wirkungssphären grösser sind als die der Molecüle des Lösungsmittels. Welche Ursache aber auch wirken mag, jedenfalls wirkt sie proportional der Zahl der wechselseitigen Zusammenstösse.

Bei einem Gasgemisch, welches N_1 und N_2 Molecüle der ersten, bezw. zweiten Art in der Raumeinheit enthält, ist die Zahl wechselseitiger Zusammenstösse in bekannter Bezeichnung.¹⁾

$$C_{12} = \pi \cdot \sigma^2 \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2},$$

wo σ die Entfernung zweier Molecüle verschiedener Art im Moment des Zusammenstosses bedeutet.

Wenn es gestattet ist, einen analogen Ausdruck auch für sehr verdünnte Lösungen gelten zu lassen, wenn man also für

1) Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 1. Aufl. 1877. p. 299.

diese zunächst von der van der Waals'schen Correction, die hier jedenfalls von grossem Einfluss ist, absieht, so ist die Zahl der Collisionen und damit die Ursache der Dampfspannungsverminderung bei sehr verdünnten Lösungen proportional N_2 , der Zahl der gelösten Molecüle, wie es das Raoult'sche Gesetz will. Ausserdem tritt aber ein Factor σ auf, welcher durch die beiderseitigen Wirkungssphären der collidirenden Molecüle bedingt ist. Dieser Factor muss sich von einem Lösungsmittel zum anderen und ebenso von einem gelösten Körper zum anderen ändern, er zeigt also dasselbe Verhalten, wie der Factor i von van't Hoff, dessen Veränderlichkeit Arrhenius durch die Annahme einer Dissociation erklärt. Es ist offenbar, dass man durch Annahme verschieden grosser Wirkungssphären genau dasselbe erreichen kann, was Arrhenius ohne Berücksichtigung der Wirkungssphären durch die Dissociation, also durch Vergrösserung der Zahl der wirksamen Molecüle erzielt.

Breslau, Juni 1893.

3. *Thermoelectrische Untersuchungen; von Eugen Englisch.*

(Hierzu Taf. II.)

1. Die bisherigen Forschungen über Thermoelectricität haben übereinstimmend ergeben, dass die thermoelectromotorische Kraft keine lineare Function der Temperatur sei. Schon Seebeck¹⁾ selbst erkannte die Umkehrung des Stromes; Becquerel²⁾ untersuchte den Zusammenhang zwischen Temperatur und thermoelectrischer Kraft genauer und fand, dass nicht die Temperaturdifferenz allein entscheidend und dass die electromotorische Kraft dieser nicht proportional sei. Für die meisten festen Metalle ist die electromotorische Kraft eine Function zweiten Grades der Temperatur; Gaugain³⁾ hat sie als Hyperbel berechnet; meist wird sie eine Parabel und zwar nach der Formel von Avenarius⁴⁾ dargestellt, als:

$$E = b(T - t) + c(T^2 - t^2).$$

Dabei sind b und c Constante, t und T geben die Temperaturen der Löthstellen des Thermoelementes an.

Die Ableitung der electromotorischen Kraft nach der Temperatur sollte also eine lineare Function der Temperatur sein, wie dieses auch für viele Metalle eintritt; Ausnahmen machen u. a. Nickel und Eisen.⁵⁾

Die physikalische Deutung der Constanten b und c ergibt sich aus der Theorie von W. Thomson.⁶⁾ Bezeichnen σ und σ_1 die „specifischen Wärmen der Electricität“ in den beiden Metallen des Elementes, d. h. diejenigen Wärmemengen,

1) Seebeck, Gilb. Ann. 78. p. 115, 430. 1823; Pogg. Ann. 6. p. 1, 133, 253, 264. 1826.

2) Becquerel, Ann. Chim. Phys. 31. p. 386. 1826.

3) Gaugain, Ann. Chim. Phys. (3) 65. 1862.

4) Avenarius, Pogg. Ann. 119. p. 406. 1863.

5) Vgl. Wiedemann, Electricität. 2. p. 247. 1883.

6) W. Thomson, Math. and Phys. Papers. 1. p. 232; 2. p. 192. 1882; ferner: Braun, Thermoelectricität in Winkelmann's Handb. d. Phys. 3. p. 387. 1892.

welche nach Abzug der Joule'schen Wärme der Strom von der Intensität Eins in der Zeiteinheit in den Metallen entwickeln würde, wenn er von einer höher temperirten nach einer niederer temperirten Stelle flosse und dabei die Temperaturdifferenz beider Stellen 1° betrüge; bezeichnet ferner π die Peltier'sche Wärme an der Löthstelle und E die electromotorische Kraft der Combination, so wird:

$$\pi = \frac{1}{J} \cdot T \cdot \frac{dE}{dt} \left(= \frac{T}{J} [-b - 2c] \right)$$

$$\sigma_1 - \sigma_2 = -\frac{1}{J} \cdot T \cdot \frac{d^2 E}{dt^2} \left(= -\frac{T}{J} \cdot 2c \right).$$

J bedeutet das mechanische Aequivalent der Wärme; den Ausdruck $dE/dt = \varphi(t)$ bezeichnet W. Thomson als „thermoelectrische Kraft“ im Gegensatz zu E , welches er thermoelectromotorische Kraft nennt; doch ist die Unterscheidung dieser Namen nicht durchgedrungen. Der Coefficient c der Formel von Avenarius gibt nach der Tait'schen¹⁾ Hypothese das constante Verhältniss der specifischen Electricitätswärme σ und der Temperatur T . Die Thomson'schen Formeln zeigen nun, wie b und c mit dem Peltiereffect und dem Thomsoneffect zusammenhängen; sie liefern nur die Differenz der specifischen Wärmen; da aber nach den direct ausgeführten Versuchen von Le Roux²⁾ das Blei sich als merklich frei vom Thomsoneffect zeigte, kann man die specifische Electricitätswärme jedes Metalls aus der electromotorischen Kraft berechnen.

Aber ausser diesen Gleichungen, welche die Beziehungen zwischen thermoelectrischer Kraft und den Wärmeeffecten des Stromes liefern, hat man keine Anhaltspunkte, insbesondere nicht darüber, wodurch die Constanten bestimmt sind und in welchem Zusammenhange sie mit anderen Eigenschaften der zu einem Element combinirten Metalle stehen. Edlund³⁾ und nach ihm Maxwell hatten zwar geglaubt, durch die Peltier'sche Wärme die wahre Contactkraft zweier Metalle messen zu können, aber die Versuche ergaben Resultate ganz anderer Grössenordnung, als die anderen Messmethoden, und

1) Tait, Pogg. Ann. 152. p. 427. 1874 (übers. aus „Nature“ III).

2) Le Roux, Ann. Chim. Phys. (4) 10. p. 201. 1867.

3) Edlund, Pogg. Ann. 140. p. 435. 1870; 143. p. 404. 1871.

vom theoretischen Standpunkte aus ist die Hypothese von Hrn. Braun¹⁾ angegriffen worden. Der Theorie fehlen die Angriffspunkte; man ist deshalb auf das Experiment verwiesen und die vorliegende Arbeit sollte die Untersuchung nach möglichst verschiedenen Richtungen ausführen.

2. Es ist bekannt, in welcher hervorragender Weise die thermoelectrische Kraft von der Structur der Metalle beeinflusst wird. Die Stellung des einzelnen Metalls in der Spannungsreihe kann sich hierdurch ändern; harte und weiche, gedehnte und nicht gedehnte Stücke desselben Metalls geben Thermoströme; von einem Material, das solchen Zufälligkeiten ausgesetzt ist, wird man von vornherein keine durchgehenden Resultate erwarten dürfen.²⁾ Nur Quecksilber und Blei erscheinen von solchen Einflüssen frei. Clausius³⁾ hatte den Thomseffect angesehen als eine Summe von inneren Peltiereffecten, indem er annahm, dass durch die Wärme Structuränderungen eintreten und die einzelnen Metalltheile sich verhielten etwa wie weiches gegen hartes Metall. Solche Structuränderungen⁴⁾ könnten aber nicht entstehen bei flüssigen (geschmolzenen) Metallen. Die Untersuchungen von Hrn. Braun haben aber bewiesen, dass der Flüssigkeitszustand nicht nur keine Vereinfachung der die electromotorische Kraft darstellenden Function ergibt, sondern dieselbe vielmehr noch complicirter macht. Der Thermoeffect verschwand nicht, er war also nicht durch Structuränderungen in diesem Sinne veranlasst und dadurch die Clausius'sche Auffassung widerlegt. Für Quecksilber konnte das Vorhandensein des Thermoeffectes vorhergesagt werden, und Haga⁵⁾ hat ihn direct bestimmt. Es bleibt also nur das Blei als thomseffectfreies „standard-metal“.

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 291. 1885.

2) Vgl. hierüber G. Wiedemann, l. c. p. 277—287; Braun, *Thermoel.* l. c.; Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 289. 1885; Magnus, *Pogg. Ann.* 83. p. 469. 1851; Des Coudres, *Wied. Ann.* 43. p. 673. 1891.

3) Clausius, *Pogg. Ann.* 90. p. 513. 1853.

4) Budde, *Wied. Ann.* 30. p. 664. 1887 verfeinert den Begriff der Structuränderung; Bemerkung hiergegen: Braun, *Thermoelectr.* l. c. p. 390. (7).

5) Haga, *Wied. Ann.* 28. p. 179. 1886.

3. Nun hatten F. Kohlrausch auf dem Gebiete der Electrolyse und Raoult bei den Gefrierpunktserniedrigungen durch Anwendung grösster Verdünnungen ihre bekannten einfachen Gesetze gefunden. Es war die analoge Frage hier gestellt, ob man nicht durch Anwendung verdünnter Legierungen zu einfachen Resultaten gelangen könne.

Untersucht wurden Bleilegirungen und Amalgame. Die Versuchsanordnung war folgende:

Die Bleilegirungen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre zusammengesmolzen, gezogen und in Glasröhren eingelegt; die Amalgame (über ihre Herstellung vgl. unten) waren in Glasröhren eingeschmolzen; Platindrähte vermittelten den Contact.

Die Röhren waren lothrecht gestellt; sie wurden durch Korke oben in einen dampfdichten Kupfercylinder eingesetzt, die Platindrähte im Hohlraum des Cylinders zusammengelöthet. Die höhere Temperatur wurde mittels durch den Cylinder strömenden Dampfes von Alkohol, Wasser und Anilin hergestellt. Die Temperatur wurde an einem Thermometer, das in den Dampfraum fast bis zu dem die Siedetemperatur der betreffenden Substanz angehenden Gradstrich hineinragte, abgelesen.

Die unteren Enden der Röhren R_1 und R_2 tauchten in die mit Quecksilber gefüllten Glasröhren A und B , welche in dem Wasserbade W durch fliessendes Wasser, dass bei E ein- und bei F austrat, auf constanter Temperatur gehalten wurden, welche das Thermometer T angab. In dasselbe Wasserbad ragte eine dritte Quecksilberröhre C , von der die eine Leitung L_1 zum Galvanometer führte, während die zweite L_2 von A ausging. Dadurch, dass man den Bügel D , der aus einer gebogenen, mit Hg gefüllten Glasröhre bestand, in welche amalgamirte Kupferdrähte eingekittet waren, in A und C einsetzte, schloss man den Stromkreis ohne Thermoelement. Das war nothwendig, um den im äusseren Stromkreise durch kleine Temperaturunterschiede entstehenden Thermostrom für sich

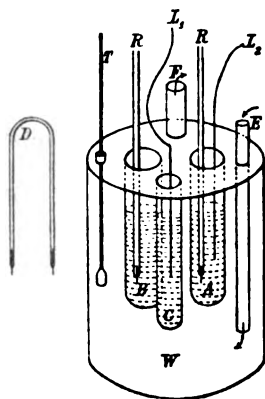


Fig. 1.

messen zu können. Da alles im Wasserbade gleiche Temperatur hatte, und in dem Bügel, weil sein Metall Quecksilber war, Ströme nicht entstehen konnten, so war anzunehmen, dass durch Umsetzen des Bügels in *C* und *B*, wodurch das Element eingeschaltet wurde, neue, nicht vom Element herrührende thermoelectrische Kräfte nicht auftraten.

Die in die Näpfe *A* und *C* eintauchenden Theile der Leitungsdrähte L_1 und L_2 waren gleichfalls amalgamirt.

Die Kräfte wurden durch Compensation gemessen, durch Abzweigen von einer früher calibrirten Brücke mit Zusatzwiderständen (von Hartmann und Braun). Als Vergleichselement diente ein Daniell, in dessen Stromkreis gewöhnlich 10 000 S. E. eingesetzt wurden. Das Element wurde vor und

nach jeder Versuchsreihe nach Fechner's Strommethode unter Einschaltung eines Flüssigkeitswiderstandes von etwa 700 000 S. E. mit einem Latimer Clark verglichen.

Als Galvanometer diente ein eigenartiges Instrument nach Braun mit Spiegelablesung und Flüssigkeitsdämpfung. Die etwa 25 cm lange Nadel $nn's's$ war

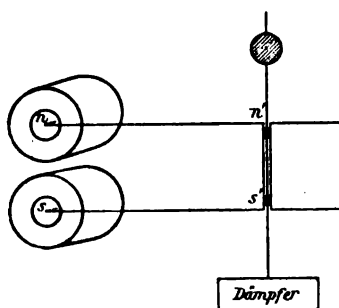


Fig. 2.

in einer Ebene zweimal rechtwinklig gebogen. Ihre abermals umgebogenen Enden ragten in zwei Spulen hinein, in welche sie durch den Strom hineingezogen wurden. Die Spulen waren für meinen Zweck berechnet und gewickelt worden und hatten den dem äusseren Widerstande angenähert gleichen von 2 Ohm. Die Astasirung der Nadel war so vollständig, dass noch ein kleiner Richtmagnet angewandt werden musste. Damit der Aufhängungsdraht vertical bleibt, wird die Nadel durch eine ihr genau gleiche im Gleichgewicht gehalten; die Fig. 2 verdeutlicht die Anordnung. Ein 10^{-6} Amp. gab 37 Scalentheile Ausschlag.

Temperaturschwankungen bringen im Stromkreise electromotorische Kräfte hervor, die gegen die Kraft des Elementes durchaus nicht verschwinden; schon die Annäherung der Hand des Experimentirenden an die Brücke genügt hierzu. Man

muss sich darauf beschränken, diesen äusseren Thermostrom möglichst constant, oder oft auch darauf, seine Aenderungen constant zu halten. Der äussere Strom wurde (Thermoelement ausgeschaltet, Bügel verbindet *A* mit *C*) für sich compensirt; dann wurde das Element eingeschaltet (Bügel verbindet *B* mit *C*), die Kraft (also Element plus äusserer Strom) bestimmt und endlich wieder der äussere Strom für sich gemessen. Dabei wurde der Versuch stets so geführt, dass äusserer und eigentlicher Thermostrom gleiche Richtung hatten; wie man leicht sieht, kommt dann nur die Differenz der Drahtstücke, von denen man zur Compensation abzweigen muss, in Betracht, und man wird von der Unsicherheit, von wo der Messdraht zu rechnen sei, frei. Es wurde ferner beachtet, dass die drei oben beschriebenen Bestimmungen in annähernd gleichen Zeitintervallen ausgeführt wurden; hatte man bez. die Werthe α , i' , α' erhalten, so wurde als dem Elemente zukommend der Werth

$$i = i' - \frac{\alpha + \alpha'}{2}$$

angesehen.

Um einen Maassstab für die Genauigkeit des Verfahrens zu geben, setze ich eine Beobachtungsreihe hierher:

Äusserer Strom compensirt bei	49	77	91	103	107	130 (α)
Mittel aus je zweien $(\alpha + \alpha')/2$	63	84	97	105	118	
Äusserer + Thermostrom comp. bei i'	175	194	207	216	225	
Eigentlicher Thermostrom i	112	110	110	111	107	

Eine weitere Fehlerquelle, nämlich eine Ungenauigkeit des Procentgehaltes, liegt in der häufig trotz aller Vorsicht unvermeidlichen Oxydation der Amalgame und Legirungen, insbesondere bei ihrer Herstellung; doch bleibt dieser Fehler, der sich natürlich bei starken Verdünnungen procentisch am meisten geltend macht, innerhalb der sonstigen Beobachtungsfehler, wie dies eine Analyse des Zinkamalgams ergab. Die Fehlergrenze möchte ich im allgemeinen auf 2 Proc. des Metallgehaltes schätzen.

4. *Bleilegirungen gegen Blei.* Die oben angeführte Eigenschaft des Bleies, keinen Thomseffect zu zeigen, veranlasste die Herstellung von Bleilegirungen und ihre Verbindung mit Blei zu einem Thermoelement. Der Vorversuch zeigte, dass die Legirung Pb_{100}Sn eine so kleine electromotorische Kraft

gab, dass ihre Messung von vornherein zu unsicher war. Deshalb nahm man 2 Atomgewichte Metall auf 100 Atomgewichte Blei.

Ich gebe hier zunächst die Resultate:

Tabelle I.

(Beobachtet)

Leg. ist	Blei gegen Legirung	Blei gegen			Blei gegen			Blei gegen		
		<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> · 10 ⁻⁷ V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> · 10 ⁻⁷ V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> · 10 ⁻⁷ V.
neg.	Pb ₁₀₀ Sb ₂	14,0°	80,0°	68	14,5°	97,0°	91	14,0°	183,5°	224
neg.	Pb ₁₀₀ Tl ₂	13,8°	76°	28	13,8°	95°	46	13,8°	179°	138
neg.	Pb ₁₀₀ Sn ₂	—	—	—	19°	99°	12	10°	181°	20
pos.	Pb ₁₀₀ Zn ₂	14°	80°	11	14°	97°	14	14°	183°	32
pos.	Pb ₁₀₀ Cd ₂	13,5°	80°	58	13,5°	98,7°	78	13,5°	183,5°	85
pos.	Pb ₁₀₀ Bi ₂	16,5°	85°	73	13°	97,8°	117	16,5°	183,2°	221

Hierbei und für die Folge bedeutet das vorgesetzte positiv und negativ, dass die Legirung gegen das Grundmetall positiv oder negativ wird, d. h. dass an der wärmeren Lötstelle der Strom zur Legirung oder zum Grundmetall hinfließt. Aus diesen Daten berechnen sich die electromotorischen Kräfte für die Temperatur 20° einerseits und für bez. 80°, 100°, 180° andererseits mittels linearer Interpolation, wie folgt:

Tabelle II.

(Berechnet.) *t* = 20°. 10⁻⁷ Volts.

Leg. ist	Blei gegen	<i>T</i> = 80°	100°	180°
neg.	Pb ₁₀₀ Sb ₂	<i>E</i> = 63	90	213
neg.	Pb ₁₀₀ Tl ₂	28	46	138
neg.	Pb ₁₀₀ Sn ₂	—	12	20
pos.	Pb ₁₀₀ Zn ₂	4	14	32
pos.	Pb ₁₀₀ Cd ₂	53	75	80
pos.	Pb ₁₀₀ Bi ₂	73	117	221

Die gemessenen Kräfte sind also noch ausserordentlich klein; um sichere Resultate zu erhalten, hätte man zu grösseren Concentrationen übergehen müssen, und damit, so scheint mir,

wäre der Vortheil der Isolirung der einzelnen Molecüle wieder verloren gegangen.

Deshalb war man auf die Untersuchung von Amalgamen verwiesen, welche man mit Quecksilber combinirte.

5. *Amalgame gegen Quecksilber.* Hr. C. L. Weber¹⁾ hatte 1884 nach Beziehungen zwischen electromotorischer Kraft, Widerstand und Structurverhältnissen der Amalgame gesucht. Er fand keine durchgehenden Resultate. Hr. Weber bestimmte die thermoelectrische Kraft von Amalgamen gegen Kupfer; eher liessen sich Relationen erwarten, wenn man gleiche moleculare Mengen des Metalls dem Quecksilber zusetzt und das Amalgam mit Hg verglich. Ich habe deshalb die Untersuchung der Amalgame in ziemlich weitem Umfange ausgeführt.

Die Amalgame des Bleies, Thalliums, Wismuths, Antimons und Silbers wurden durch Zusammenschmelzen gewogener Mengen der betreffenden Metalle mit einer bestimmten Menge Quecksilber in einer Kohlensäureatmosphäre hergestellt; Natrium und Kalium liess man sich einfach in Quecksilber lösen.

Electrolytisch wurden dargestellt die Amalgame des Zinks, Kadmiums und des Kupfers. Der Strom ging durch ein Kohlrausch'sches Ampèremeter, ein Kupfervoltameter und die Sulfatlösungen der drei Metalle, für welche gewogene Quecksilbermengen die Kathode, Platinbleche die Anode bildeten. Aus der am Ampèremeter angenähert abgelesenen Stromstärke und der Dauer der Electrolyse konnte man die erreichte Concentration schätzen; die Electrolyse wurde solange fortgesetzt, bis man sicher war, mindestens die gewünschte Concentration zu haben. Die genaue Menge ausgeschiedenen Metalls wurde dann aus dem Niederschlage des Kupfervoltmeters bestimmt und die gewonnenen Amalgame auf vergleichbare Concentration verdünnt.

Das Lithiumamalgam wurde nach einer mir von Hrn. Lothar Meyer angegebenen Methode ebenfalls electrolytisch dargestellt. Das Quecksilber war in einem unten mit Fliesspapier zugebundenen Glasrohr als Kathode in eine concentrirte

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 23. p. 447. 1884.

Chlorlithiumlösung eingesetzt; die Anode bildete ein Kohlen-cylinder in einer Thonzelle. Beim Stromdurchgang wird das ausgeschiedene Lithium sofort amalgamirt und das specifisch leichtere Lithiumamalgam steigt in der Glasröhre an die Oberfläche des Quecksilbers, wo es durch Steinöl von Oxydation geschützt wird. Da man nicht sicher ist, ob bei der Electrolyse des Li nicht secundäre Wasserstoffentwicklung auftritt, wurde nach beendigter Untersuchung das Li, ebenso wie das K und Na aus den betreffenden Amalgamen aus dem durch sie entwickelten Wasserstoff bestimmt.

Das als Vergleichsmetall dienende Quecksilber war aus Oxyd destillirt und gewaschen; das zu den Amalgamen verwendete nach Quincke's Methode durch kochende Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gereinigt. Die zugesetzten Metalle waren von Kahlbaum in Berlin als „chemisch rein“ bezogen.

Die zuerst untersuchten Amalgame hatten die Zusammensetzung 100 Atomgewichte Hg + 1 Atgew. Metall; ich gebe hier zunächst ihre thermoelectrischen Kräfte gegen Quecksilber bei den beigesetzten Temperaturen. Dieselbe Tabelle enthält auch die electromotorischen Kräfte der Amalgame der Alkalimetalle gegen Quecksilber unter Beifügung der Concentration.

Tabelle III.

(Beobachtet.)

Amalgam ist	Am/Hg	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E.</i> 10-7 V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E.</i> 10-7 V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E.</i> 10-7
neg.	Hg ₁₀₀ Tl ₁	14,0°	75,4°	427	13,8°	95,6°	584	17,1°	181°	1419
pos.	Hg ₁₀₀ Cu ₁	14,5°	75,8°	7	14,0°	95,8°	9	14,5°	180°	14
pos.	Hg ₁₀₀ Ag ₁	14,5°	76,5°	10	14,6°	96,2°	12	15,8°	180,5°	26
pos.	Hg ₁₀₀ Sb ₁	16,0°	76,8°	51	14,5°	97°	72	15,0°	181°	226
pos.	Hg ₁₀₀ Zn ₁	14,8°	76,6°	64	14,5°	95,8°	93	14,0°	180,7°	252
pos.	Hg ₁₀₀ Cd ₁	16,7°	76°	76	17°	97°	119	17,7°	181°	287
pos.	Hg ₁₀₀ Sn ₁	10,0°	76,2°	203	10,0°	96,2°	285	10,0°	180,5°	694
pos.	Hg ₁₀₀ Pb ₁	14,8°	76°	261	14,5°	95,5°	343	14,8°	181,8°	855
pos.	Hg ₁₀₀ Bi ₁	10,2°	76,0°	678	9,5°	6,1°	923	13,2°	181°	2132
neg.	Hg ₃₉₅ Li ₁	8,0°	80,0°	167	8,0°	99,0°	255	7,0°	181,0°	472
neg.	Hg ₃₉₅ Na ₁₀	13,8°	75,8°	1180	13,4°	95,8°	1653	14,8°	180,0°	4014
neg.	Hg ₁₁₆ K ₁₀	14,1°	76,6°	1846	13,6°	95,8°	2809	14,8°	181,0°	7201

Interpolirt man linear auf die Temperatur 20° einer-, 80° , 100° und 180° andererseits und reducirt die electromotorischen Kräfte der Amalgame der Alkalimetalle ebenfalls durch lineare Interpolation auf vergleichbare Concentration, so erhält man:

Tabelle IV.

(Berechnet.) Kraft = $E \cdot 10^{-7}$ Volts.

Amalgam ist	Hg gegen	$T = 80^{\circ}$	100°	180°
neg.	Hg ₁₀₀ Li ₁	554	787	1848 umgerechnet
neg.	Hg ₁₀₀ Tl ₁	418	576	1388
neg.	Hg ₁₀₀ Na ₁	375	517	1171 umgerechnet
neg.	Hg ₁₀₀ K ₁	216	330	822 umgerechnet
pos.	Hg ₁₀₀ Cu ₁	7	8	13
pos.	Hg ₁₀₀ Ag ₁	10	12	26
pos.	Hg ₁₀₀ Sb ₁	51	75	214
pos.	Hg ₁₀₀ Zn ₁	62	92	244
pos.	Hg ₁₀₀ Cd ₁	79	121	282
pos.	Hg ₁₀₀ Sn ₁	199	269	658
pos.	Hg ₁₀₀ Pb ₁	256	346	825
pos.	Hg ₁₀₀ Bi ₁	596	845	2036

Platin-, Aluminium- und Eisenamalgam gaben keine beobachtbaren Kräfte.

Es hätte natürlich keine Schwierigkeit gehabt, die Curven als solche höheren Grades zu berechnen; allein die Fehler, welche durch die lineare Interpolation begangen werden, sind kleiner, als die sonstigen Beobachtungsfehler; *auch ist die zum dritten Grade erweiterte Formel von Avenarius noch nicht ausreichend*, um die electromotorische Kraft als Function der Temperatur darzustellen. Die Curven sind convex gegen die Temperaturaxe; der *Thomsoneffect* verschwindet also nicht.

Das für die Umrechnung der Kräfte der Amalgame der Alkalimetalle angewandte Verfahren der linearen Interpolation ist zwar nicht einwandfrei; wahrscheinlich fallen die umgerechneten Kräfte (für K- und Na-Amalgam) etwas zu klein aus, doch dürfte sich ihre Stellung in der Reihe hierdurch nicht ändern.

Stellt man die Spannungsreihe für Bleilegirungen und für Amalgame zusammen, so hat man für Bleilegirungen:

— Sn, Tl, Sb, Zn, Cd, Bi +; dagegen für Amalgame: — Li, Na, K, Tl, Cu, Ag, Sb, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi +. Beide Reihen fallen also nicht zusammen. Der Unterschied, dass bei den Bleilegirungen die Concentration 2 At. Metall auf 100 At. Pb, bei den Amalgamen aber 1 At. Metall auf 100 At. Hg genommen ist, ändert diese Reihe nicht ab, wie das Folgende zeigen wird.

6. *Die Amalgame der einwerthigen Metalle sind negativ gegen das Quecksilber*, mit Ausnahme des Silberamalgams, über welches weiter unten einige andere Eigenthümlichkeiten bemerkt sind.

Die Art der Curven, so zu verlaufen, dass keine die andere schneidet, veranlasste mich, die Quotienten der Kräfte eines jeden Amalgams durch die Kräfte des Bleiamalgams bei den betreffenden Temperaturen zu bilden. Ich finde auf diese Weise die Werthe:

Tabelle V.

Bei	20°, 80°	20°, 100°	20°, 180°	grösste Abweich.
Hg ₁₀₀ Li: Hg ₁₀₀ Pb	216	226	223	4 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ Tl: Hg ₁₀₀ Pb	163	170	168	4 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ Na: Hg ₁₀₀ Pb	141	152	141	6 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ K: Hg ₁₀₀ Pb	843?	952	995	12 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ Sb: Hg ₁₀₀ Pb	200	216	259	29 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ Zn: Hg ₁₀₀ Pb	242	265	259	6 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ Cd: Hg ₁₀₀ Pb	308	339	341	10 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ Sn: Hg ₁₀₀ Pb	762	788	796	5 ⁰ / ₁₀
Hg ₁₀₀ Bi: Hg ₁₀₀ Pb	232	249	246	6 ⁰ / ₁₀

Die Quotienten sind also für jedes Amalgam annähernd constant. Freilich fällt das Antimonamalgam aus der Reihe heraus; aber gerade für dieses Amalgam sind die Kräfte noch so klein, dass äussere Einflüsse leicht unverhältnissmässige Fehler in der Beobachtung bedingen können.

Um den Fehler der beobachteten Werthe, welcher die Abweichungen in den Zahlen der vorigen Tabelle erklären könnte, zu bestimmen, nehme ich für die folgende Zusammenstellung den Quotienten der electromotorischen Kraft des betreffenden Amalgams in die Kraft des Bleiamalgams (beide gegen Quecksilber) für das Temperaturintervall $t = 20^\circ$ und

$T = 180^\circ$ als gegeben und für jedes Temperaturintervall constant an; dann müssten sich die electromotorischen Kräfte der Amalgame als Product jenes Quotienten in die Kräfte des Bleiamalgams bei denselben Temperaturintervalle ergeben. Die Rechnung liefert folgende Zahlen:

Tabelle VI.

Amalgam	Mikrovolts $t = 20^\circ$ und $T = 80^\circ$		Mikrovolts $t = 20^\circ$ und $T = 100^\circ$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
Hg ₁₀₀ Li	55	57	78	77
Hg ₁₀₀ Tl	41	42	57	58
Hg ₁₀₀ Na	37	36	51	48,7
Hg ₁₀₀ K	21	25	33	34
Hg ₁₀₀ Sb	5,1	6,3	7,5	8,6
Hg ₁₀₀ Zn	6,2	6,6	9,2	8,9
Hg ₁₀₀ Cd	7,9	8,7	12	11,8
Hg ₁₀₀ Sn	19	21	27	27
Hg ₁₀₀ Bi	59	62	84	84,9

Die Zahlen stimmen mit Ausnahme der noch unerklärten (Beobachtungsfehler?) Abweichung beim Kaliumamalgam beim Temperaturintervall $t = 20^\circ$, $T = 80^\circ$, so gut überein, dass man sagen darf: *Das Verhältniss der thermoelectrischen Kräfte von Amalgamen gegen Quecksilber bei denselben Temperaturintervallen ist constant*; d. h. ist die electromotorische Kraft E eines Amalgams gegen Quecksilber als Function $F(t)$ der Temperatur bekannt, so lässt sich die electromotorische Kraft eines anderen Amalgams darstellen durch dieselbe Function $F(t)$ multiplicirt mit einer Constanten. Es wird also $E_1 = n \cdot F(t)$.

Die Amalgame des Kupfers und Silbers habe ich der Kleinheit der Kräfte wegen nicht in obige Betrachtung mit einbezogen. Bezüglich derselben sei mir hier eine Bemerkung gestattet. Es war schwer, für sie constante Werthe zu erhalten; dies gelang erst, als sie in ziemlich weite Röhren gebracht worden waren, welche rund abgeschmolzen sein mussten. Sonst bildet sich nämlich an der kalten Verengung der Röhre eine feste Ausscheidung mit krystallinischem Gefüge, das sich leicht von dem flüssigen Theile trennt, bei

Vergrößerung der Oberfläche aber wieder löst. Lässt man das Amalgam durch enge Trichter fließen, so tritt die Scheidung ein und der krystallinische Theil bleibt im Trichter zurück. Ich vermute deshalb, dass Kupfer und Silber sich gar nicht oder nur spurenweise in Quecksilber lösen und dass im übrigen eine Suspension von festem Amalgam in Hg vorliegt. Diese Anschauung scheint unterstützt zu werden durch die Thatsache, dass auch nach Gmelin's Angaben hergestelltes Eisenamalgam keine merkliche electromotorische Kraft ergab, und dass Gmelin in diesem Falle selbst angibt, man habe es nur mit einem Gemenge zu thun. Hierdurch scheint mir die Ausnahmestellung des Silbers erklärbar.

7. Es ist aus den Untersuchungen von Rollmann¹⁾ bekannt, dass Wismuth-Zinnlegirungen ihre Stellung in der thermoelectrischen Spannungsreihe ändern, je nach dem Verhältniss der Mischung der beiden Metalle; ferner hat Becquerel (l. c.) die interessante Thatsache gefunden, dass die electromotorische Kraft der Antimon-Zink- und Antimon-Cadmiumlegirungen ein Maximum wird, wenn die beiden Bestandtheile nach gleichen Aequivalentgewichten legirt sind. Ich habe deshalb auch für Amalgame verschiedener Concentration die thermoelectrischen Kräfte (wieder gegen Quecksilber) bestimmt.

Matthiessen und Vogt²⁾ hatten für grössere Concentrationen keine constanten Werthe erhalten können. Auf Grund der oben angegebenen Erfahrungen benutzte ich deshalb ziemlich weite Röhren für die Amalgame, welche vor jeder Versuchsreihe gut geschüttelt werden mussten. Die Versuchsreihe darf nie mit der höheren Temperatur begonnen werden.

Es wurden für die beigefügten Temperaturintervalle folgende Werthe ermittelt:

1) Rollmann, Pogg. Ann. 83. p. 77; 84. p. 251. 1851; 89 p. 90. 1853.

2) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. 116. p. 369. 1862.

Tabelle VII.
(Beobachtet.)

Conc.-Nr.	Amalg. ist	Hg gegen 100 Hg + (Gewichtsth.)	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> 10 ⁻⁷ V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> 10 ⁻⁷ V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> 10 ⁻⁷ V.	Structur
1	-	0,255 Tl	9,8°	78,0°	121	9,8°	98,8°	161	13,4°	182,5°	342	flüssig
2	-	0,51 Tl	16,0°	78,0°	224	15,4°	97,8°	303	16,2°	182°	712	"
4	-	1,02 Tl	14,0°	75,4°	427	13,8°	95,6°	584	17,1°	181°	1419	"
6	-	2,04 Tl	14,8°	77,2°	697	13,5°	97,0°	965	14,3°	181,8°	2078	"
12	-	3,055 Tl	9,4°	77,0°	882	9,5°	97°	1194	13,5°	181,4°	2610	"
18	-	4,08 Tl	8,0°	80,0°	998	8,0°	98,5°	1361	9,0°	181°	2966	"
24	-	6,11 Tl	14,6°	78,0°	870	14,6°	98,0°	1185	8,0°	181,7°	2658	"
48	-	12,22 Tl	7,5°	80,0°	539	7,8°	98,6°	733	5,0°	181,0°	1388	"
96	+	24,44 Tl	8,5°	78,0°	411	8,5°	98,0°	566	11,5°	180°	1554	"
8	+	reines Thallium	14,0°	79,5°	3519	13,0°	99,0°	4765	7,5°	181,1°	10762	Nach längerer Ruhe Trennung in festeren und flüssigen Theil

Conc.-Nr.	Hg gegen 100 Hg + (Gewichtstheile)	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> ·10 ⁻⁷ Volts	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> ·10 ⁻⁷ Volts	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> ·10 ⁻⁷ Volts	Structur
1	1,03 Pb	14,8°	76,0°	261	14,5°	95,5°	343	14,8°	181,8°	855	flüssig
2	2,06 Pb	12,5°	75,5°	368	12,0°	95,5°	505	8,5°	181,6°	1128	"
3	3,09 Pb	10,5°	78,5°	739	14,1°	98,8°	1258	15,0°	181,0°	2471	"
6	6,19 Pb	12,5°	78,0°	957	10,0°	99,0°	1637	8,5°	181,0°	5701	"
9	9,28 Pb	13,0°	78,5°	1368	8,0°	98,0°	1760	13,0°	181,0°	6496	"
12	12,38 Pb	11,0°	78,0°	1029	11,0°	99,0°	1608	11,5°	181,0°	5467	"
15	15,47 Pb	8,0°	79,0°	1014	8,0°	99,0°	1611	11,2°	181,0°	4485	"
18	18,57 Pb	9,5°	79,0°	1094	18,0°	99,0°	1766	—	—	—	"
24	24,77 Pb	9,5°	78,0°	1266	9,5°	99,0°	1934	9,0°	181,0°	6163	"
48	49,53 Pb	12,2°	79,0°	1628	13,0°	99,2°	2308	12,8°	181,1°	6805	"
96	98,2 Pb	13,0°	79,0°	1851	12,5°	99,0°	2556	7,8°	181,0°	7460	fest
200	206 Pb (HgPb ₂)	7,0°	78,8°	2463	10,0°	98,5°	3002	4,8°	181,0°	7738	"
400	412 Pb (HgPb ₄) sämmtlich positiv)	11,0°	79°	2254	11,0°	99,0°	3072	6,0°	181,0°	7147	"
1	0,346 Bi	11,7°	78,0°	270	11,7°	97,5°	375	14,0°	180,2°	845	flüssig
2	0,692 Bi	8,3°	78,0°	523	8,3°	97,7°	707	8,6°	182,0°	1743	"
3	1,035 Bi (alle positiv)	10,2°	76,0°	678	9,5°	96,1°	923	13,2°	281,0°	2131	"

Durch lineare Interpolation mit Hülfe der unteren Theile der Curven findet man hieraus wie oben:

Tabelle VIII.

Electromotorische Kraft = $E \cdot 10^{-7}$ Volts. $t = 20^\circ$.

Conc.-Nr.	100 Hg gegen 100 Hg + (Gewichtstheile)	$T = 80^\circ$	100°	180°	
1	0,346 Bi	$E = 248$	345	815	flüssig } Die Amalgame sind positiv geg. Quecksilber
2	0,692 Bi	456	646	1621	
3	1,035 Bi	596	845	2036	

Electromotorische Kraft = $E \cdot 10^{-7}$ Volts. $t = 20^\circ$.

Conc.-Nr.	Amalg. ist geg. Hg	Hg gegen 100 Hg + ... (Gewichtsth.)	1 cm ³ des Amalgames enthält ... cm ³ Metall	$T = 80^\circ$	100°	180°	Bemerk.	Structur
1	neg.	0,255 Tl	0,00289 Tl	$E = 108$	146	325	Hg ₁₀₀ Tl	flüssig
2	neg.	0,51 Tl	0,00587 Tl	218	298	688		
4	neg.	1,02 Tl	0,01156 Tl	418	576	1388		
8	neg.	2,04 Tl	0,02285 Tl	679	932	1992		
12	neg.	3,055 Tl	0,03389 Tl	793	1110	2500		
18	neg.	4,08 Tl	0,04470 Tl	866	1258	2821	Max.	Nach längerer Ruhe Trennung
24	neg.	6,11 Tl	0,06557 Tl	827	1143	2468		
48	neg.	12,22 Tl	0,1228 Tl	444	653	1207		in festen und flüssigen Theil
96	pos.	24,44 Tl	0,2189 Tl	358	522	1498		
∞	pos.	rein Tl	1,000 Tl	3217	4450	10011		
1	pos.	1,03 Pb	0,012214 Pb	$E = 256$	346	825	Hg ₁₀₀ Pb	flüssig
2	pos.	2,06 Pb	0,024137 Pb	355	489	1101		
3	pos.	3,09 Pb	0,035768 Pb	708	1208	2399		
6	pos.	6,19 Pb	0,069070 Pb	920	1540	5483		
9	pos.	9,28 Pb	0,10014 Pb	1243	1626	6292		
12	pos.	12,38 Pb	0,12921 Pb	942	1514	5299	Max.	Nach längerer Ruhe Trennung
15	pos.	15,47 Pb	0,15646 Pb	873	1482	4395		
18	pos.	18,57 Pb	0,18206 Pb	966	1709	—	Min.	in festen und flüssigen Theil
24	pos.	24,77 Pb	0,22885 Pb	1135	1796	5910		
48	pos.	49,53 Pb	0,37248 Pb	1472	2172	6569		Nach l. Ruhe fest
96	pos.	98,2 Pb	0,48061 Pb	1694	2503	7332		
200	pos.	206 Pb	0,71205 Pb	2165	2306	7467		
400	pos.	412 Pb	0,83190 Pb	1915	2743	6642	Max. HgPb ₄	fest
∞	pos.	rein Pb	1,000 Pb	—	3400 ¹⁾	—		

Zur besseren Uebersicht sind diese Resultate in der beigegebenen Tafel graphisch dargestellt. Die Gewichtstheile des zu 100 g Quecksilber zugesetzten Metalls sind als Abscissen, die electromotorischen Kräfte als Ordinaten aufgetragen. Diese zugefügten Mengen sind so gewählt, dass sie einfache Vielfache der Atomgewichte der betreffenden Metalle sind.

Für Wismuth wurden nur drei Concentrationen untersucht; man sieht aber schon, dass die electromotorische Kraft einem Maximum zustrebt und dass die Curve unter die Abscissenaxe heruntergehen muss, wo das reine Wismuth steht.

Dasselbe Verhalten zeigen die Thalliumamalgame, welche den Vortheil haben, bis zu ziemlich hohen Concentrationen

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 295. 1885.

(4,8 g Tl: 100 g Hg) dauernd flüssig zu sein. Von ihnen wurde eine genügende Anzahl untersucht, um ein deutliches Bild des thermoelectrischen Verhaltens zu haben, insbesondere, um die geänderte Stellung gegenüber dem Quecksilber erkennen zu lassen; der ausgedehntesten Untersuchung wurden aber die Bleiamalgame unterworfen.

Die Curve, welche ihre electromotorische Kraft als Function der Concentration darstellt, verläuft so: sie hat einen grössten Werth beim reinen Blei; sie fällt und erreicht hierauf ein Maximum bei dem von Hrn. Schütz¹⁾ als charakterisirte Verbindung erkannten Amalgam HgPb_2 (Nr. 200); sie geht durch ein Minimum bei (Nr. 15) $\text{Hg}_{100}\text{Pb}_{15}$, erreicht ein zweites kleineres Maximum bei $\text{Hg}_{100}\text{Pb}_9$ (Fr. 9) und fällt dann bis zum Nullpunkt.

Um noch zu prüfen, ob dem nach Hrn. Schütz Ansicht gleichfalls eine feste Verbindung darstellenden Amalgam HgZn_3 ebenfalls ein Maximum zukomme, habe ich dieses Amalgam und die Legirung HgZn_3 mit Quecksilber combinirt und die electromotorischen Kräfte bestimmt. Wie die Werthe:

$t = 20^\circ$	$T = 80^\circ$	100°	180°
Zn_2Hg E. 10^{-7} Volts	= 3886	5310	12723
Zn_3Hg	= 3629	5183	12286

zeigen, kommt dem Zn_2Hg thatsächlich ein Maximum zu.

Dagegen nimmt das Bleiamalgam, welches Blei und Quecksilber nach gleichen Aequivalentgewichten legirt enthält, und etwa dem Amalgam Nr. 48 der vorliegenden Arbeit entspricht, offenbar keine Ausnahmestellung ein; die Amalgame, $\text{Hg}_{100}\text{Pb}_9$ und $\text{Hg}_{100}\text{Tl}_4$, welche maximale thermoelectrische Kräfte zeigen, dürften wohl eine für chemische Verbindungen zu complicirte Zusammensetzung haben.

8. Fassen wir die bisher bei der Untersuchung der Amalgame gewonnenen Resultate kurz nochmals zusammen, so finden wir, ausser dem unter 6. gewonnenen Satze, der übrigens auch für Amalgame desselben Metalls gilt — solange nämlich die Amalgame bei gewöhnlicher Temperatur gut flüssig sind — dass die verdünnten Amalgame der einwerthigen Metalle gegen Quecksilber negativ werden (mit Ausnahme des

1) Schütz, Inauguraldiss. Giessen 1892; Wied. Ann. **46**. p. 177. 1892.

Siberamalgame). Irgend eine weitere Beziehung zu anderen Constanten, welche den Metallen eigenthümlich sind, z. B. Atomgewicht, Atomvolumen, ist dagegen nicht erkennbar. Die electromotorische Kraft ist keine lineare Function der Temperaturdifferenz und eine sehr verwickelte Function der Concentration — für dasselbe zugesetzte Metall. Diese letztere zeigt unter Umständen, wie beim Bleiamalgam, mehrere Maxima, von denen eines bei einer nach anderen Methoden als chemische Verbindung erkannten Legirung liegt. Dasselbe gilt für Zinkamalgame.

Die electromotorische Kraft ist innerhalb eines gewissen, für jedes Metall verschiedenen Kreises bei verdünnten Amalgamen proportional der zugesetzten Menge des Metalls. Dieser Proportionalitätsbereich ist begrenzter, als man erwarten sollte.

9. Die Curven, welche die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft der Amalgame von ihrer Concentration darstellen, haben, wie man sieht, eine charakteristische Aehnlichkeit mit den entsprechenden Curven für das Leitungsvermögen electrolytisch leitender Körper. Insbesondere möchte ich die Curve für die Bleiamalgame mit der für das Leitungsvermögen concentrirter Schwefelsäurelösungen vergleichen. Nach W. Kohlrausch¹⁾ hat dieselbe Minima bei den Hydraten der H_2SO_4 , doch fallen diese nicht genau mit den Hydraten selbst zusammen, sondern liegen etwas vor oder nach diesen. Ein ähnliches zeigen die electromotorischen Kräfte der Bleiamalgame (vgl. die Discussion unter 8).

Man könnte also hier entsprechend der in der Ionen-theorie geltenden Nomenclatur den Begriff der „*molecularen thermoelectrischen Kraft*“ einführen und darunter die gemessene electromotorische Kraft dividirt durch die betreffende Anzahl Molecule in einer bestimmten Menge des Grundmetalls verstehen.

Diese moleculare thermoelectrische Kraft wäre dann innerhalb eines gewissen, für jedes Metall verschiedenen Concentrationsgebietes constant, aber von dem Grundmetall abhängig. Es scheint, dass die moleculare thermoelectrische Kraft mit der Bewegungsfähigkeit der legirten Theilchen zusammenhängt,

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 69. 1882.

denn die Kraft ist grösser für flüssige Amalgame, als für feste Bleilegirungen und nimmt ab mit zunehmender Concentration.

Unser unter 6. ausgesprochener und unter 8. erweiterter Satz von der Constanz des Verhältnisses der thermoelectrischen Kräfte bei verschiedenen Temperaturintervallen lässt sich nunmehr etwa folgendermaassen formuliren:

Für Amalgame genügender Verdünnung ist das Verhältniss der molecularen thermoelectrischen Kräfte constant.

Setzt man die moleculare Kraft des Wismuthmoleculs in dem Amalgam $Hg_{100}Bi$ etwa = 100, so erhält man nachstehende, immerhin eine gewisse Vergleichung bietenden Werthe:

Tabelle IX.

moleculare thermoel. Kraft des Moleculs	im Amalgam Hg_{100} Metall ₁	in der Bleilegirung Pb_{100} Metall ₂
Bi_1	+ 100 (Annahme)	+ 12
Pb_1	+ 43	—
Sn_1	+ 33	— 4,7
Cd	+ 6,6	+ 4,45
Zm	+ 5,2	+ 0,93
Sb_1	+ 8,5	— 10,5
Ag_1	+ 1,6	—
Cu_1	+ 1,1	—
K_1	— 36	—
Na_1	— 62	—
Tl_1	— 70	— 4,7
Li_1	— 93	—
—	—	—

Dürfte man in linearer Weise interpoliren, so liessen sich offenbar auch sofort diejenigen Mengen verschiedener Metalle angeben, welche demselben Quantum Quecksilber zugesetzt, gleiche thermoelectrische Kräfte gäben. Nimmt man wieder das Amalgam $Hg_{100}Bi$ als Vergleichslegirung, so würden gleiche Kräfte geben die Amalgame:

$Hg_{100}Li_{1.07}$, $Hg_{100}Fl_{1.47}$, $Hg_{100}Na_{1.57}$, $Hg_{100}K_{2.57}$, $Hg_{100}Sb_{11.20}$

$Hg_{100}Zm_{9.9}$, $Hg_{100}Cd_{7.0}$, $Hg_{100}Sn_{3.15}$, $Hg_{100}Pb_{2.45}$,

Dem einen Molecul Wismuth wären also äquivalent:

Tabelle X.

1,07 Mol. Lithium	11,20 Mol. Antimon
1,47 „ Thallium	9,9 „ Zink
1,57 „ Natrium	7,0 „ Cadmium
2,57 „ Kalium	3,15 „ Zinn
	2,45 „ Blei

10. Nachdem Amalgame mit einem Metall untersucht waren, schien es nicht uninteressant und namentlich für künftige Untersuchungen wichtig, zu bestimmen, ob und inwieweit die Beimischung eines fremden Metalls zu einem Amalgam und zu dem als Vergleichsmetall dienenden Quecksilber die thermoelectrische Kraft beeinflusse. Wegen der exponirten Stellung, welche in festem Zustand Wismuth und Antimon einnehmen, und da auch die betreffenden Amalgame weit auseinanderliegende Kräfte liefern, wurde einem Antimonamalgame und dem Quecksilber gleiche procentische (etwa 1 Proc.) Mengen Wismuth beigelegt. Es ergab sich die electromotorische Kraft vor und nach der Beimischung ganz gleich; man wird also künftig die Reinigung des Quecksilbers nicht so weit zu treiben brauchen, wie dies hier geschehen ist, wenn man nur für das Amalgam und als Vergleichsmetall dasselbe Quecksilber verwendet.

Es tritt somit eine Art Superposition ein; die *moleculare thermoelectrische Kraft ist eine additive Grösse*.

Ändert sich jedoch durch den Zusatz die Structur des Amalgams, so wird, wie zu erwarten, auch die Kraft beeinflusst.

11. Die Untersuchung hatte ergeben, dass die Formel von Avenarius keine Anwendung finden könne, um die electromotorische Kraft der Amalgame gegen Quecksilber darzustellen. Wie gingen nun die Curven weiter? Insbesondere musste die Frage interessiren, ob für die Elemente Quecksilber gegen Amalgam ein neutraler Punkt existire. Deshalb musste der Temperaturbereich nach beiden Seiten erweitert werden.

Die Untersuchung sollte sich mit mehr qualitativen Resultaten begnügen: es wurde daher zur Hersteilung der höheren Temperatur nur ein einfaches, aus drei concentrisch angeordneten, starken Eisenröhren construirtes Luftbad angewandt und ich beschränkte mich auf eine Genauigkeit, welche die sichere Entscheidung der angedeuteten Frage ermöglichte. Das Luftbad war durch drei Reihen Gasflammen geheizt; man konnte mit demselben bis 460° gelangen; die Temperatur wurde an einem Quecksilberthermometer mit Stickstofffüllung abgelesen. Da das Quecksilber Platin bei so hohen Tem-

peraturen auflöst, musste der Contact durch Kohlenstückchen hergestellt werden, an die sich Platindrähte anschlossen, welche dann in die Glasröhren eingeschmolzen wurden.¹⁾

Die folgende Zusammenstellung der gemessenen electromotorischen Kräfte bezieht sich auf constant gehaltenes $t = 20^\circ \text{C}$. Die thermoelectrische Kraft ist gleich $E \cdot 10^{-7}$ Volts.

Tabelle XI.

Thalliumamalgame Hg.			
Amalgam	Nr. 1.	$\text{Hg}_{400}\text{Tl}_1$	$T = 398^\circ. E = 2100.$
"	Nr. 2.	$\text{Hg}_{300}\text{Tl}_1$	$T = 245^\circ. E = 2127.$
			$T = 329^\circ. E = 3059.$
"	Nr. 2.	$\text{Hg}_{300}\text{Tl}_1$	$T = 345^\circ. E = 3454. T = 385^\circ. E = 3925.$
			$T = 428^\circ. E = 4396.$
"	Nr. 4.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_1$	$T = 365^\circ. E = 6853.$
"	Nr. 8.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_2$	$T = 395^\circ. E = 12620.$
"	Nr. 16.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_4$	$T = 320^\circ. E = 9637. T = 370^\circ. E = 13400.$
			$T = 440^\circ. E = 15540.$
"	Nr. 24.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_6$	$T = 336^\circ. E = 5800.$
"	Nr. 48.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_{12}$	$T = 403^\circ. E = 3406$ (alle E bisher neg.).
"	Nr. 96.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_{24}$	$T = 399^\circ. E = 7354$ (?).
Bleiamalgam	Nr. 12.	$\text{Hg}_{100}\text{Pb}_{12}$	$\text{Hg. } T = 355^\circ. E = 17820.$
			$T = 395^\circ. E = 20100.$
Kaliumamalgam.		$\text{Hg}_{118}\text{K}_{10}$	$\text{Hg. } T = 372^\circ. E = - 21208.$
			$T = 458^\circ. E = - 37983.$

Die Curven steigen also noch steiler an als zuvor, und es ist somit kein Anzeichen vorhanden, dass ein neutraler Punkt existirt, was auch mit den Resultaten von Hrn. Braun übereinstimmt (l. c.).

Niedere Temperaturen wurden durch gefrorene Kohlen-säure und schmelzendes Quecksilber erzeugt. Die Amalgam- und Hg-Röhren wurden in ein Reagenzglas gestellt, welches eine entsprechende Menge Quecksilber enthielt. Das ganze wurde in einen Klotz aus gepresster fester Kohlensäure eingesetzt²⁾; die Temperatur der kalten Löthstelle des Elementes konnte sich somit nur wenig von der der festen CO_2 unterscheiden. Um die Temperatur des schmelzenden Quecksilbers zu erzeugen, waren die Röhren in ein weiteres Gefäss gestellt, das Hg enthielt, welchem unter Umrühren gefrorenes Quecksilber zugesetzt wurde. Der Process verläuft sehr rasch und die Beobachtung ist nicht leicht. Bei den gegebenen Verhältnissen wurde aber das angedeutete Verfahren vorgezogen.

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 292 Anm. 1885.

2) H. Landolt, Chem. Ber. 17. p. 309. 1884; Beibl. 8. p. 299. 1884.

Für constant gehaltenes $T = +20^{\circ}$ ergaben sich folgende Werthe für die electromotorische Kraft.

Tabelle XII.

Wismuthamalgam Nr. 2.

$$\text{Hg}_{200}\text{Bi}_2 | \text{Hg.} \quad t = -39^{\circ}. \quad t = -79^{\circ}. \\ E = -150 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \quad E = -210 \cdot 10^{-7} \text{ V.}$$

Bleiamalgam Nr. 6.

$$\text{Hg}_{100}\text{Pb}_6 | \text{Hg.} \quad t = -39^{\circ}. \quad t = -79^{\circ}. \\ E = -233 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \quad E = -315 \cdot 10^{-7} \text{ V.}$$

Thalliumamalgam Nr. 2 und Nr. 16.

$$\text{Hg}_{200}\text{Tl}_1 | \text{Hg.} \quad t = -39^{\circ}. \quad t = -79^{\circ}. \\ E = +84 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \quad E = +170 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \\ \text{Hg}_{100}\text{Tl}_8 | \text{Hg.} \quad E = +662 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \quad E = +1197 \cdot 10^{-7} \text{ V.}$$

Reines Blei gegen Quecksilber.

$$t = -39^{\circ}. \quad t = -79^{\circ}. \\ E = -1094 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \quad E = -1550 \cdot 10^{-7} \text{ V.}$$

Die so erhaltenen Resultate zeigen, dass die Curven in gleicher Weise weitergehen, wie bei höheren Temperaturen. Eine Unstetigkeit im Verlaufe derselben tritt nicht ein.

12. Die grosse Aehnlichkeit im thermoelectrischen Verhalten der Blei- und der Thalliumamalgame, die chemische Verwandtschaft des Tl und des Pb veranlassten mich, das *Thallium auf Thomsoneffect* zu untersuchen. Es wurde zu diesem Zwecke mit Blei combinirt; die electromotorischen Kräfte bei constantem $t = 20^{\circ}$ ergeben sich in 10^{-7} Volt als Einheit wie folgt:

$$t = 20^{\circ} \quad T = 80^{\circ} \quad 100^{\circ} \quad 180^{\circ} \quad 280^{\circ} \text{ (Schmelzpt.)} \\ E \cdot 10^{-7} \text{ Volt} = 838 \quad 1110 \quad 1700 \quad 2653 \text{ (d. Tl.)}$$

Für das Intervall bis 180° lässt sich die electromotorische Kraft darstellen durch die Formel

$$E = 11,45(T - t) + 0,1044(T^2 - t^2) - 0,0005448(T^3 - t^3);$$

der Werth für 280° schmiegt sich dann dem gemessenen gut an. Der Thomsoneffect für Thallium ist also, falls man das Blei als thomsoneffectfrei voraussetzt, gegeben durch (Formel unter 1)

$$\sigma = -0,208 T + 0,0016 T^2$$

und innerhalb des beobachteten Intervalls negativ.

14. Die Aehnlichkeit der Curven des galvanischen Widerstandes und der thermoelectrischen Kraft, welche ganz besonders

in einer früher von mir¹⁾ ausgeführten Untersuchung hervor-
trat, legte nahe, die Untersuchung auch in dieser Richtung
auszudehnen. Von besonderem Interesse mussten dabei Legi-
rungen sein, wie sie Hr. Dr. Feussner²⁾ mit negativem Tem-
peraturcoefficienten des Widerstandes anfertigte und auf dem
internationalen Electrotechnikercongress zu Frankfurt i. J. 1891
vorlegte. Die Metalle wurden durch Vermittelung des Hrn.
Feussner von der physikalisch-technischen Reichsanstalt er-
beten und bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Für dieses
freundliche Entgegenkommen, gestatte ich mir an dieser Stelle
den maassgebenden Behörden meinen verbindlichsten Dank
auszusprechen.

Die Metalle wurden mit Blei combinirt, die electromotori-
schen Kräfte bei den Siedetemperaturen des Alkohols und
Wassers bestimmt. Man erhielt so die Kräfte:

Tabelle XIII.

(Beobachtet.)

Ni-Cu-Legirungen gegen Blei. Bezeichnung	0, Ni	t	T	E Mikro- volts	t	T	E Mikro- volts
<i>A</i>	10	12,2°	71,5°	1900	12,2°	97,2°	2109
<i>B</i>	16	12,5°	76,5°	1855	13,0°	97,0°	2484
<i>C</i>	20	13,2°	76,3°	2091	13,2°	97,0°	2831
Patentnickel	24	15,9°	77,1°	1822	15,3°	97,5°	2468
<i>D</i>	30	13,9°	76,2°	2353	13,8°	97,0°	3171
(Constantan) <i>E</i>	40	14,4°	76,5°	2527	13,8°	97,0°	3435
<i>F</i>	46	14,5°	76,5°	2687	14,4°	97,1°	3569
<i>G</i>	50	15,0°	77,2°	2337	16,0°	97,6°	3097
<i>J</i>	56	16,0°	77,0°	2356	16,3°	97,3°	3199
<i>K</i>	62	16,4°	77,2°	2130	16,5°	97,5°	2862
<i>L</i>	89	15,0°	77,9°	15743	17,0°	97,0°	2035
<i>M</i>	93	16,5°	77,2°	1812	17,0°	97,1°	2320

Die Bezeichnungen sind die von Hrn. Feussner³⁾ ge-
brauchten. Aus obigen Zahlen berechnet sich wie früher die
electromotorische Kraft in Mikrovolt für vergleichbare Tem-
peraturintervalle:

1) Englisch, Wied. Ann. 45. p. 591. 1892.

2) Feussner, Electrotechn. Ztschr. 11. p. 594. 1890.

3) Feussner, Ber. internat. Electrotechn. Congress, Frankfurt
p. 94. 1891.

Tabelle XIV.
(Berechnet). $t = 20^\circ$. Mikrovolt.

% Nickel	Bezeichnung	$T = 80^\circ$	$T = 100^\circ$	Temp.-Coeff. d. Widerst.	Bemerkung
10	<i>A</i>	$E = 1753$	$E = 1953$	positiv	
16	<i>B</i>	1684	2322	abnehmend	E Max.
20	<i>C</i>	1990	2712		
24	Pat.-Ni	1790	2405		
30	<i>D</i>	2273	3059		
40	<i>E</i>	2430	3295	Null	Constantan E Max.
46	<i>F</i>	2599	3456	negativ	
50	<i>G</i>	2292	3048	Null	
56	<i>J</i>	2328	3170	positiv	
62	<i>K</i>	2120	2830	zunehmend	
89	<i>L</i>	1405	1991		
93	<i>M</i>	1781	2207		

In der beigegebenen Zeichnung ist der Procentgehalt Nickel als Abscisse, die electromotorische Kraft, der Widerstand und der Temperaturcoefficient als Ordinate aufgetragen. Letztere beiden Grössen sind Feussner's Publication ¹⁾ entnommen.

Die electromotorische Kraft hat ein Maximum für die Legirung *F* mit negativem Temperaturcoefficienten; aber die Deutung dieses Resultats wird beeinträchtigt, dadurch, dass auch bei der in Beziehung auf den Widerstand ganz indifferenten Verbindung *C* mit 20 Proc. Nickel ein Maximum liegt. Immerhin ist eine, wenn auch nicht so einfache, wie es früher schien, so doch beachtenswerthe Aehnlichkeit im Verlauf der Curven der electromotorischen Kraft und des Widerstandes vorhanden.

Die Vergleichung von dE/dt mit dem Temperaturcoefficienten des Widerstandes vereinfacht diese Beziehung nicht.

Vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Prof. Braun ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Braun für die wohlwollende Unterstützung bei meinen Studien und besonders bei dieser Arbeit, auch an dieser Stelle, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Tübingen, phys. Institut, Mai 1893.

¹⁾ Feussner, l. c. p. 96 (Fig. 1).

4. *Zur physikalischen Deutung der Thermo-electricität; von Ferdinand Braun.*

§ 1. Die Thatsache, dass die thermoelectrische Kraft von der Natur der Metalle abhängt, ist mir immer sonderbar erschienen, vom folgenden Gesichtspunkte aus betrachtet: Thermoelemente stellen Maschinen vor, welche Wärme in electriche Energie verwandeln. Wir wollen annehmen, zwei solche Elemente arbeiteten bei der gleichen Stromstärke zwischen denselben Temperaturen und nach einem Carnot'schen Process, d. h. die Stoffe sollen frei von Thomson-effect gedacht sein. Sie arbeiten dann beide mit gleichem Nutzeffect; aber der absolute Betrag von Arbeit, den sie in derselben Zeit liefern, ist verschieden. Beide Maschinen sollen *beliebig grosse* Wärmemengen bei den resp. Temperaturen T' und t zur Verfügung stehen — warum verwandeln sie immer nur einen kleinen Bruchtheil der gebotenen Wärme und warum vor allem die eine mehr, als die andere, da sie sich doch unter *gleich günstigen äusseren* Bedingungen befinden? Diese Frage hat mich, wenn auch zu keiner genügenden Antwort, so doch zu einer Anschauung geführt, die ich vielleicht mittheilen darf in Anbetracht dessen, dass es sich um ein Gebiet handelt, wo der Theorie einstweilen die Angriffspunkte fehlen.

Stellen wir uns zwei calorische Maschinen vor, die unserer Besichtigung unzugänglich sind; beide mögen zwischen denselben Temperaturen arbeiten, ferner mit gleichem Nutzeffect, beiden ständen unbegrenzte Wärmemengen zur Verfügung, und doch liefere die eine in derselben Zeit mehr Arbeit, als die andere. Was würde die Antwort auf die Frage nach dem Warum sein? Ich denke, wir würden einfach sagen: die eine Maschine wird grösser, als die andere sein.

Diese Antwort übertrage ich mit einer nahegelegenen Aenderung auf unseren Fall. Ich stelle mir vor, Thermoelemente beständen aus Maschinen von molecularen Dimensionen; in jedem Thermoelement befinden sich sehr viele solcher

Maschinen. Jede einzelne arbeitet mit demselben Nutzeffect. Der Unterschied ihrer electromotorischen Kräfte beruht darin, dass im einen Thermoelement relativ viele, im anderen wenige solcher Molecularmaschinen vorhanden sind.

Dies führt mich auf die *Hypothese*: Nicht alle Molecüle eines Metalles sind — als thermische Maschinen gedacht — arbeitsfähig; aber die arbeitsfähigen arbeiten stets mit gleichem Nutzeffect.

Dies gilt zunächst nur, wenn kein Thomseffect auftritt.

§ 2. Die Erfahrung zeigt Folgendes: Bringt man zwischen die erwärmten Löthstellen zweier Metalle *A* und *B* ein gleichtemperirtes *C*, so ändert dies an der electromotorischen Kraft nichts. Man kann dies nach bekannten einfachen Ueberlegungen als selbstverständlich betrachten. Es müsste nämlich, wäre dem nicht so, auch ohne Temperaturdifferenz eine electromotorische Kraft auftreten — was mangels eines Arbeitsäquivalentes für die electriche Energie nicht denkbar ist. Der Satz führt aber doch zu einer beachtenswerthen und für unsere Betrachtungen nützlichen Folgerung, nämlich dahin, dass die thermoelectriche Kraft bestimmt ist durch die Differenz von Constanten, von denen sich eine jede bezieht nur je auf das Metall *A* resp. *B*, dass aber keine Constante eingeht, welche bestimmt ist durch das Verhalten von *A* gegen *B*. Ich erweitere diesen Schluss zu der Annahme: In jedem Metall ist der Effect eines arbeitsfähigen Molecüls unabhängig von der Natur seiner Umgebung. Da er nach dem oben Geschlossenen auch unabhängig von der stofflichen Natur des Arbeitsmolecüls selber ist, bleibt er also lediglich Temperaturfunction.

§ 3. Wir wollen uns nun zunächst fragen, was der Thomseffect bedeutet. Ich nehme als feststehend an, dass in homogenen Körpern die Temperaturvertheilung die thermoelectriche Kraft nicht beeinflusst.¹⁾ Was heisst: ein Metall besitzt keinen Thomseffect?

1) Die Fälle, welche dem scheinbar widersprechen, sind auf Inhomogenitäten, Drucke, welche das Metall an einzelnen Stellen gleichsam in einen Krystall umgestalten, zurückzuführen, wie ich näher im Artikel „Thermoelectricität“ in Winkelmann's Handbuch ausgeführt habe und was mir nach einem Durchexperimentiren der betreffenden Erscheinungen unzweifelhaft erscheint.

Die Rechnung, welche sich leicht verallgemeinern liesse (vgl. § 5), wollen wir möglichst einfach halten. Ich denke mir in einen Stab drei gleich weit voneinander abstehende Querschnitte gelegt. Der erste habe die Temperatur T_1 , der zweite T_2 , der dritte T_3 , welche nur wenig voneinander verschieden seien. Ein arbeitendes Molecül nehme bei T_1 die Wärmemenge Q_1 auf und gebe q_1 bei T_2 ab; ebenso werde von einem Molecül bei T_2 aufgenommen Q_2 und davon q_2 bei T_3 abgegeben. Dann ist:

$$(I) \quad \frac{Q_1 - q_1}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$(II) \quad \frac{Q_2 - q_2}{Q_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_2}.$$

Den oben angenommenen Satz interpretire ich dahin, dass Nutzeffect und gewonnene Arbeit die gleichen seien, auch wenn man die Schicht T_2 fehlen liesse und von T_1 direct auf T_3 überginge. Bei dem gleichen Q_1 muss daher auch q_2 das gleiche sein und ferner der absolute Arbeitsbetrag, wie er aus den Gleichungen (I) und (II) folgt, gleich $Q_1 - q_2$; d. h.

$$Q_1 - q_1 + Q_2 - q_2 = Q_1 - q_2 \quad \text{oder} \quad -q_1 + Q_2 = 0.$$

Befänden sich zwischen den Querschnitten T_1 und T_2 im ganzen n_1 arbeitende Molecüle, zwischen T_2 und T_3 dieselbe Zahl ($n_2 = n_1$) arbeitende Molecüle, so würde daher an dem Querschnitt T_2 keine Aenderung des Wärmeinhaltes auftreten. Dies wäre aber nicht mehr der Fall, wenn $n_1 \leq n_2$ ist; an der Stelle T_2 würden wir dann Thomsoneffect erhalten.

Der Thomsoneffect beruht also darauf, dass die Zahl der arbeitsfähigen Molecüle sich mit der Temperatur ändert.

§ 4. Der Peltier- und Thomsoneffect sind proportional der durchgegangenen Electricitätsmenge. Mit der entwickelten Anschauung lässt sich dies in zweierlei Weise in Einklang bringen: entweder, man nimmt an, dass die Arbeit, welche jedes der supponirten Theilchen liefert, der von ihm übertragenen Electricitätsmenge proportional ist; oder, man müsste sich vorstellen, dass der Strom selber die Zahl der activen Partikelchen bestimme. Die erste der bei der Stromleitung durch Electrolyte angenommenen Vorstellung analogere erscheint

die natürlichere; die letztere würde es als wahrscheinlich ergeben, dass der Peltiereffect mit wachsender Stromstärke einem Grenzwerthe zustrebt, wie es zwar thatsächlich, aber nur scheinbar — infolge der nicht mehr genügenden Wärmeableitung — stattfinden wird.

§ 5. Es sei nun ein Thermoelement gegeben, dessen Löthstellen die Temperaturen T_1 und T_2 besitzen. Nachdem die Electricitätsmenge 1 es durchflossen hat, werden in einem Metall die folgenden Wärmemengen entstanden sein.

Wenn N_1 Uebertragungen zwischen T_1 und T_2 , und N_2 Uebertragungen zwischen T_2 und T_3 stattfanden, so ist an den Querschnitt T_2 abgegeben die Wärme $N_1 q_1$, weggeführt $N_2 q_1$, d. h. es bleibt daselbst die Wärmemenge $(N_1 - N_2) q_1$.

Wir setzen nun $N = ni$, wo i die Stromstärke bedeutet; wir wollen $i = 1$ setzen und die Zeit aus der Betrachtung herauslassen. Allgemein ist dann an der Stelle von der absoluten Temperatur t die Thomson'sche Wärme:

$$\text{Thomson'sche Wärme} = q \frac{dn}{dt} dt, \text{ wo } q = \frac{Q_1}{T_1} \quad t = \alpha t.$$

Die n entsprechende Grösse im zweiten Metall werde mit ν bezeichnet.

Die beiden Hauptsätze geben dann:

$$(1) \quad H_1 - H_2 + \alpha \int_{T_1}^{T_2} t \frac{d(n - \nu)}{dt} dt + E = 0,$$

wenn E die electromotorische Kraft des Elementes bedeutet. Ferner:

$$(2) \quad \frac{H_1}{T_1} - \frac{H_2}{T_2} + \alpha \int_{T_1}^{T_2} \frac{d(n - \nu)}{dt} dt = 0.$$

Verfährt man ganz in der von Thomson angegebenen Weise, so wird (1) und (2) resp.

$$(1a) \quad \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dH}{dt} + \alpha t \frac{d(n - \nu)}{dt} \right) dt + E = 0$$

$$(2a) \quad \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{d}{dt} \frac{\Pi}{t} + \alpha \frac{d(n-v)}{dt} \right) dt = 0,$$

d. h.

$$\frac{d}{dt} \frac{\Pi}{t} + \alpha \frac{d(n-v)}{dt} = 0.$$

Differentiirt man aus und substituirt man in (1a), so folgt:

$$E = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{t} dt,$$

und daraus folgt:

$$\Pi = t \frac{dE}{dt}.$$

Nach unserer Annahme muss aber sein:

$$\Pi = (n-v)q = (n-v)\alpha t$$

oder

$$\frac{dE}{dt} = (n-v)\alpha.$$

Die Thomsonwärme ist nach (1):

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha t \frac{d(n-v)}{dt} dt = \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_1 - \sigma_2) dt$$

in Thomson's Bezeichnung; d. h.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \alpha t \frac{d(n-v)}{dt} = t \frac{d^2 E}{dt^2}.$$

Es genügen also unsere Annahmen allen aus der Thermodynamik folgenden Schlüsse. Sie haben den Vortheil, dass sie unmittelbar anschaulich machen, warum man gerade diese Prozesse, obschon sie mit nicht reversibelen gemischt sind, herauschälen darf, um auf sie die zwei Hauptsätze anzuwenden.

§ 6. Wendet man die Betrachtungen auf Versuche an, wie sie im vorhergehenden Aufsatze von Hrn. Englisch beschrieben sind (verdünnte Amalgame gegen Quecksilber), so ergeben sich die folgenden Formulierungen.

Die Zahl n setze ich proportional der in der Volumeneinheit enthaltenen supponirten Arbeitselemente. In der Volumeneinheit Quecksilber seien a_1 derartiger activer Molecüle, im Amalgam enthalte $1 \text{ cm}^3 v_2 \text{ cm}^3$ Quecksilber und $\varphi \text{ cm}^3$

8*

gelösten Metalles; in seiner Volumeneinheit seien b wirk-
same Molecüle enthalten. Dann wäre, wenn der Index 1 sich
auf das reine Quecksilber, 2 auf das im Amalgam enthaltene
bezieht:

$$\begin{aligned} n_1 &= a_1 \\ n_2 &= a_2 v + b \varphi \\ n_1 - n_2 &= a_1 - a_2 v - b \varphi = d\eta/dt \\ &= a_1 - a_2 + (a_2 - b) \varphi. \end{aligned}$$

Für sehr geringe Concentrationen wird man $a_1 = a_2$ an-
nehmen dürfen und bekommt so:

$$n_1 - n_2 = (a_1 - b) \varphi.$$

Die geforderte lineare Abhängigkeit von der Concentration
besteht nur in verhältnissmässig kleinen Gebieten. In diesen
aber verhält es sich so, dass einfach die Differenz der das
reine Quecksilber und das (verdünnte) Metall charakterisirenden
Constanten eingeht.

Dass gleiche, aber kleine Volumina eines dritten, wenn
auch sonst stark wirkenden Metalles, wenn sie zum Queck-
silber sowohl als zum Amalgam zugesetzt werden, das thermo-
electricische Verhalten nicht ändern, ist damit in gutem Einklang.

Für grössere Concentrationen wird man natürlich a_2 und b
als Functionen der Concentrationen aufzufassen haben.

§ 7. Die entwickelten Vorstellungen supponiren, dass auch
in gleich temperirten Metallen bei Stromdurchgang Wärme-
übertragungen stattfinden, welche aber dann nicht in Erscheinung
treten. Sie führen somit auf die von F. Kohlrausch aus-
gesprochene Hypothese und zwar gerade in der durch spätere
Discussionen herausgehobenen Form ¹⁾, dass der Wärme-
transport des Stromes bei constanter Temperatur mit der
Circulation erhitzten Dampfes zu vergleichen sei. Auch die
thermomagnetischen Erscheinungen führen zu dem nicht zu
umgehenden Schlusse, dass im Magnetfelde Bedingungen her-
stellbar sind, wo eine in sich zurückkehrende Wärmebewegung
auf einer Isothermen stattfinden muss. ²⁾ Den hier angenommenen
Molecularmaschinen kann dieser Autheil zugelegt werden.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 23. p. 479. 1884.

2) Ettingshausen u. Nernst, Wied. Ann. 33. p. 483. 1888.

Nimmt man neben den activen Theilchen noch „passive“ an, welche die Electricität in anderer Weise übertragen, so ergeben sich leicht Formulierungen für die galvanische Leitungsfähigkeit von Metallen und Gemischen derselben, welche zeigen, dass das thermoelectrische Verhalten mitbestimmend ist für die Leitungsfähigkeit, wie Andeutungen dafür in Beobachtungen vorliegen, auf die schon öfter hingewiesen worden ist. Doch haben die Relationen, die ich deshalb unterdrücke, wie mir scheint, erst dann Aussicht auf eine experimentelle Prüfung, wenn sich aus systematischen Beobachtungen ergeben sollte, dass man noch weitere vereinfachende Annahmen einführen darf.

§ 8. Wenn die Ausgangsbetrachtungen dazu führten, als die Erreger des Thermostromes Gebilde anzunehmen, welche jedes individuellen Charakters entbehren, so führt dies zu einer weiteren Vermuthung. Jedes einzelne liefert Energie nur nach Maassgabe der von ihm transportirten Electricitätsmenge und seiner Temperatur. Ein Thermoelement, welches eine ihm zugeführte Wärmemenge allmählich aufarbeitet, gleicht einer Gasmasse, deren Temperatur, ohne Volumenänderung, über die der Umgebung erhöht wurde und welcher man dann gestattet, sich unter Arbeitsleistung auszudehnen. Im letzteren Falle hängt die Arbeitsleistung ab von demjenigen Theil der Energie, welcher als translatorische im Gase enthalten ist, wie ja thatsächlich sie allein eine orientirte Energie repräsentirt. Ich möchte daraus die Vermuthung schöpfen, dass auch die thermoelectrische Constante eines Metalles proportional sei der fortschreitenden Energie. Von einer solchen lässt sich in flüssigen Amalgamen reden; sie müsste in ihnen die Wärmeleitungsfähigkeit bestimmen. Was ihr in festen Körpern entspricht, scheint vorläufig unnöthig zu discutiren. Die That- sache aber, dass in flüssigen Metallen die thermoelectrische Kraft eine andere Temperaturfunction ist, als in festen¹⁾, während beide ziemlich stetig ineinander übergehen, ist mit der Annahme gut verträglich.

Tübingen, Physikal. Institut, Juni 1893.

1) Vgl. den vorstehenden Aufsatz von Hrn. Englisch.

**5. Ueber die Dichtigkeit verdünnter
wässriger Lösungen; von F. Kohlrausch und
W. Hallwachs.**

(Aus den Nachr. d. Kgl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen;
mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

Die früher übliche Annahme, dass die Eigenschaften einer Flüssigkeit sich durch die Auflösung des Körpers in erster Annäherung proportional der gelösten Menge ändern, hat für das Wasser, seit dem ersten bei der Electrolyse erlittenen Stosse, schon an mehreren Punkten weichen müssen. Die erste kleine Menge gelöster Substanz ändert oft erheblich stärker, als eine spätere gleich grosse Menge.

Dass man eine der nächstliegenden Eigenschaften, die Dichtigkeit, nicht bereits in dieser Beziehung untersucht hat, würde verwunderlich sein, wenn hier nicht experimentelle Schwierigkeiten vorlägen. Vermuthet man nämlich das interessante Gebiet da, wo die Electricitätsleitung Unerwartetes ergeben hatte, so kommt man zu Concentrationen von der Ordnung 0,01 normal oder 0,1 Proc., wo das specifische Gewicht mit 1,000 beginnt, und man hat zu erwarten, dass die Bestimmung dieser Grösse bis auf eine Genauigkeit von etwa 1 Milliontel getrieben werden muss, um die Verhältnisse in befriedigender Weise kennen zu lernen.

Von einer solchen Genauigkeit aber sind die bisherigen Dichtigkeitsbestimmungen weit entfernt. Auch nur die fünfte Decimale noch zu verbürgen, ist gar nicht leicht.

Immerhin stellte sich bei Versuchen, welche schon vor mehreren Jahren von den Hrn. Buckingham und Maurer in Strassburg an sehr verdünnter Schwefelsäure ausgeführt wurden, unzweideutig ein von der Proportionalität erheblich abweichender Gang der Dichtigkeitänderung heraus. Wir haben dann das Verfahren soweit ausgebildet, dass wir die sechste Decimale einigermaassen sicher zu bestimmen lernten und also das obige Ziel erreichten.

Die gewöhnliche archimedische Methode der Verdrängung erscheint hier als die geeignetste. Man kann bei ihr nämlich erstens die Lösungen vom Wasser aus rasch und einfach durch Zusatz von concentrirterer Lösung herstellen und kann zweitens die Forderung erfüllen — ohne welche die Wägungsgenauigkeit auf $1/10^6$ illusorisch sein würde —, dass die Temperaturen auf weniger als $0,01^\circ$ bekannt sind.

Schwierigkeit bietet aber die Capillarität an dem Aufhängefaden des untergetauchten Körpers. Ein Draht, selbst von nur $1/30$ mm Durchmesser, kann, wegen des sehr unsicheren Benetzungszustandes der Metalle durch Wasser, Schwankungen von 1 mg veranlassen. Mit Wollastondraht zu arbeiten, missglückte wegen der Zerbrechlichkeit. Es zeigte sich aber, dass ein gereinigter, feiner Coconfaden, welchen man nicht trocken werden lässt, den Ansprüchen an die Constanz der Benetzung genügte.

Verfahren.

An einer Waagschale hing in einem etwa $2\frac{1}{2}$ l fassenden Becherglase ein Glaskörper von etwa 130 ccm und 134 g mittels eines Drahtes, der durch eine Bohrung im Boden des Waagekastens hindurchtrat; zwischen Draht und Glaskörper war der Cocon eingeschoben. Der Glaskörper wurde während des Zubringens von Lösung und während des Umrührens durch Glasringe gehalten und dann vorsichtig losgelassen. Der Rührer war ein grosser Ring, zuerst aus Glimmer mit Wachs und Kolophonium bezogen, später aus Platin.

Die Lösungen wurden mit geeigneten Pipetten durch Zusatz concentrirter Lösung zu etwa 2 l Wasser hergestellt. Das letztere hatte man vorher ziemlich luftfrei gemacht, weil die Einbringung von Salzen sonst die Abscheidung von Luftblasen bewirken kann.

Da das Gewicht des Glaskörpers durch den Auftrieb im Wasser bis auf etwa 4 g compensirt wurde, so konnte man mit dieser Vorrichtung nur etwa bis zu Dichtigkeiten von 1,03 beobachten; für grössere genügte dann die gewöhnliche Form des Verfahrens.

Man beobachtete die Waage im schwingenden Zustande mit dem Fernrohr. Wenn man sorgfältig darauf achtete, dass

kein Stäubchen oder Fäserchen an der Durchtrittsstelle des Cocons durch die Oberfläche haftete, so verliefen die Schwingungen regelmässig und stimmten mehrere Beobachtungen bis auf höchstens 0,2 mg; sie leisteten also die oben gewünschte Genauigkeit.

Grössere Schwankungen der Temperatur, z. B. bei manchen Körpern durch die Verdünnung selbst bewirkt, wurden mit der Flamme oder mit Eis beseitigt; die übrig bleibenden Differenzen von wenigen Hunderteln glich man durch Rechnung aus, indem man die Ausdehnung von ein oder zwei Lösungen an der Waage selbst bestimmte und hieraus und aus der bekannten Ausdehnung des Wassers, sowie auch mit Zuziehung Gerlach'scher Beobachtungen, die Zahlen für die einzelnen Lösungen interpolirte. Die Ausdehnung des Glaskörpers selbst war genau bestimmt worden.

Das in $\frac{1}{100}$ getheilte Thermometer wurde vor jeder Ablesung geklopft.

Ergebnisse.

Als erste Objecte der Untersuchung haben wir einige Körper herausgesucht, die im electrischen Leitvermögen¹⁾ und der Lichtbrechung²⁾ ihrer verdünnten Lösungen einen recht mannichfaltigen Gang zeigen.

Die Concentrationen lagen so nahe bei 0,0025 0,005 0,01 0,02 0,05 0,1 0,2 0,5 g-Aequ./liter, dass man auf genau diese Gehalte ohne Fehler rechnen konnte. Die Tabelle gibt unter

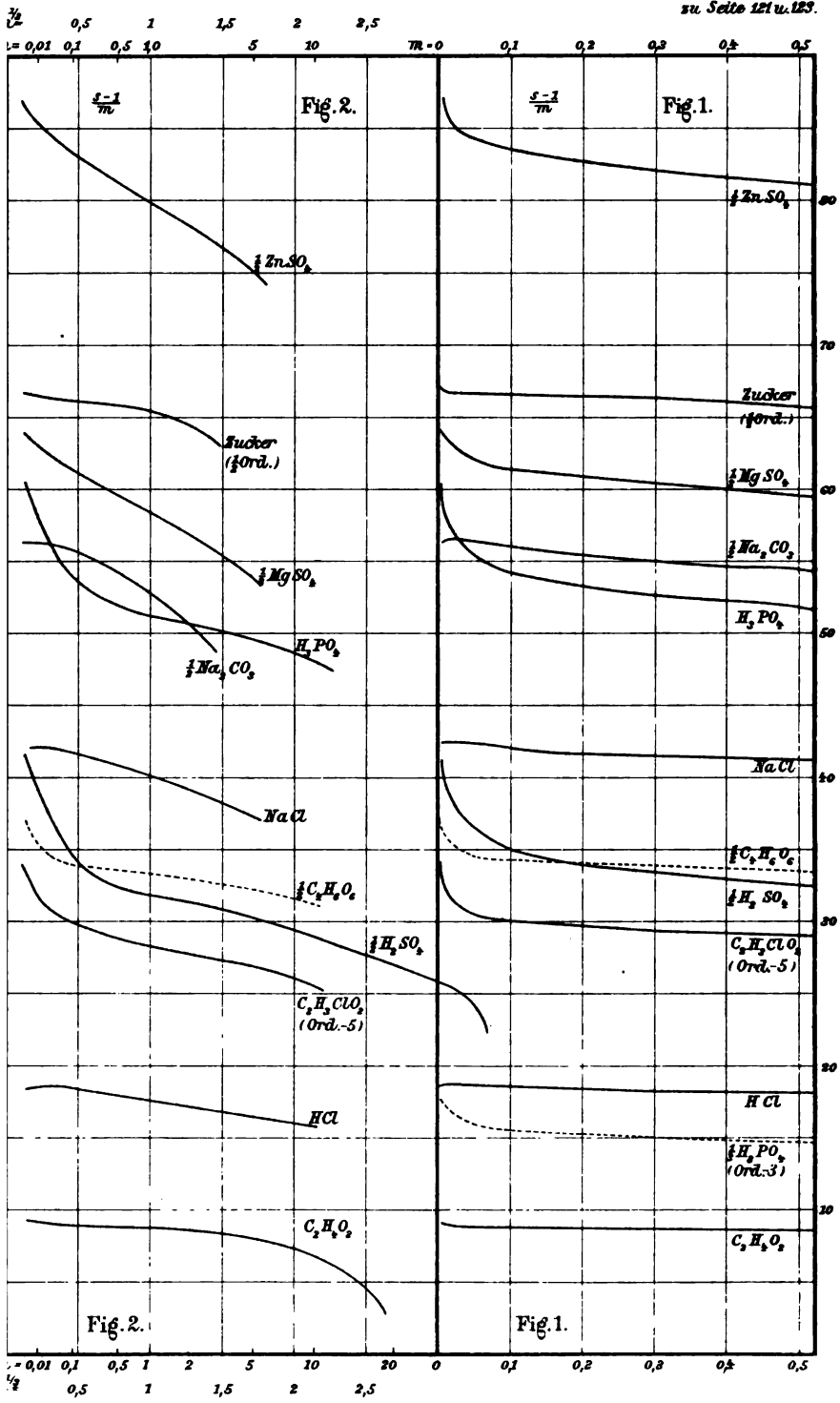
$$1000 \frac{s-1}{m}$$

den mit 1000 multiplicirten *Ueberschuss der Dichtigkeit über diejenige des Wassers, im Verhältniss zu der Concentration m der Lösung*. Als Dichtigkeit Eins gilt diejenige des Wassers von gleicher Temperatur. Die m sind, wie gebräuchlich, in g-Aequiv./liter ausgedrückt.³⁾

1) Kohlrausch, Gött. Nachr. 1885. p. 72. Wied. Ann. 26. p. 161. 1885.

2) Hallwachs, l. c. 1892. p. 302. Wied. Ann. 47. p. 380. 1892.

3) Da die kleinsten spec. Gewichte bis zu etwa 1,00010 (bei der Essigsäure bis 1,00005) abwärts gingen, so können die Werthe $(s-1)/m$ für die geringsten Concentrationen nur etwa auf $\frac{1}{100}$ ihrer Grösse verbürgt werden. Einige geklammerte Werthe sind graphisch interpolirt.



Unter $v = 1/m$ steht die „Verdünnung“ des gelösten Körpers, d. h. die Anzahl Liter der Lösung, welche 1 g-Aequ. gelöst enthalten (s. Tab. I).

An die verdünnten Lösungen sind solche thunlichst bis zur Sättigung nach Tabellen von Gerlach, Marignac, Oudemans, F. Kohlrausch angeschlossen worden. Unsere Originallösung (meist $m = 5$), welche verdünnt wurde, ist diesen Tabellen angepasst worden.

Alle diese molecularen Ueberschüsse der Dichtigkeit sinken, wie man für die stärkeren Lösungen schon lange weiss, mit zunehmendem Gehalt der Lösung.¹⁾ In dem bisher so gut wie unbekannten ersten Gebiet bis $m = 0,5$ herrscht nun in der Abnahme, nach Grösse und Form, eine grosse Verschiedenheit. Stellt man z. B. die Abnahme von $(s - 1)/m$ von $m = 0,005$ bis 0,5, in Theilen des Anfangswerthes ausgedrückt, zusammen, so findet sich dieselbe etwa: für Zucker 1 Proc., Salzsäure 2 Proc., Chlornatrium $2\frac{1}{2}$ Proc., Natriumcarbonat $3\frac{1}{3}$ Proc., Essigsäure 5 Proc. (?), Magnesium- und Zinksulfat 6 Proc., Weinsäure 8 Proc., Monochloressigsäure 11 Proc., Phosphorsäure 13 Proc., Schwefelsäure 20 Proc.

Der ganze Gang wird am besten durch Curven übersehen. In Fig. 1 ist $1000 (s - 1)/m$ einfach zu dem Gehalte oder der räumlichen Concentration der gelösten Molecüle m als Abscisse bis $m = 0,5$ gezeichnet. Man sieht hier die geringe Abnahme für Zucker, Salzsäure, Natriumchlorid und Carbonat ziemlich gleichmässig verlaufen. Die übrigen $(s - 1)/m$ fallen sämmtlich in anfangs stärker, später schwächer gekrümmten Curven verzögert ab: bei der Weinsäure liegt der starke Abfall in dem allerersten Gebiet bis etwa $m = 0,05$; bei der Monochloressigsäure reicht er bis 0,1, bei Schwefelsäure bis 0,3. Bei den Sulfaten von Magnesium und Zink ist der Abfall ebenfalls

— Zweiwertlige Salze oder Säuren sind mit halbem Molecül eingesetzt; die Phosphorsäure mit ganzem. — Der Factor 1000 lässt die Zahlen so erscheinen, wie wenn man die Gehalte m in g Aequ./ccm ausgedrückt und einfach $(s - 1)/m$ geschrieben hätte.

1) Die anfänglichen kleinen Zunahmen bis etwa $m = 0,02$, die man für HCl, NaCl, Na_2CO_3 findet, sind nicht sicher genug constatirt, um sie zu betonen, denn sie fallen nach p. 120 in die Fehlergrenzen.

Tabelle I.

Molec.- Gehalt in der Lösung	Mol. Ver- dünnung $C_1H_2O_{11}$ $A=342,1$	Zucker $C_1H_2O_{11}$	Natrium- chlorid $NaCl$	Natrium- Carbonat $\frac{1}{2}Na_2CO_3$	Magnes- sulfat $\frac{1}{2}MgSO_4$	Zink- sulfat $\frac{1}{2}ZnSO_4$	Salz- säure HCl	Schwefel- säure $\frac{1}{2}H_2SO_4$	Phosphor- säure H_3PO_4	Wein- säure $\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	Mono- chlor- essigsäure $C_2H_3ClO_2$	Eisig- säure $C_2H_4O_2$
g-Aequ. Liter	g-Aequ. Liter	17,4°	18,5°	18,0°	18,0°	13,6°	17,1°	18,0°	17,7°	17,5°	16,8°	18,0°
m	v	$1000 \frac{s-1}{m}$										
0,00125	800	133,8	—	56,3	—	87,0	—	—	—	—	—	—
0,0025	400	133,8	—	56,3	—	86,8	—	41,8	60,8	37,2	—	—
0,005	200	133,1	42,2	56,3	63,7	85,8	18,6	41,1	59,7	36,7	39,3	—
0,01	100	133,0	42,4	56,5	63,2	85,4	18,7	39,8	58,3	35,8	38,4	9,3
0,02	50	133,0	42,3	56,5	63,0	(84,8)	18,8	38,2	57,0	35,1	36,4	9,1
0,05	20	132,8	42,2	56,2	62,0	(84,1)	18,7	36,3	55,3	34,6	35,6	9,0
0,1	10	132,7	42,0	55,9	61,5	83,4	18,6	35,0	54,1	34,3	35,1	9,0
0,2	5	132,5	41,7	55,3	60,8	82,7	18,4	34,0	53,1	34,1	34,8	8,9
0,5	2	131,8	41,2	54,5	59,7	81,2	18,2	32,8	52,1	33,8	34,2	8,8
1	1	131,0	40,6	53,0	58,6	79,9	17,9	32,2	51,5	33,5	(33,6)	8,7
2	$\frac{1}{2}$	128,9	39,6	50,9	57,0	78,4	17,4	31,6	50,9	33,3	(33,0)	8,6
3	$\frac{1}{3}$	126,6	38,8	49,3	55,9	77,1	17,2	31,3	50,4	33,0	(32,5)	8,4
5	$\frac{1}{5}$	—	37,7	—	53,7	75,0	16,8	30,6	49,8	32,5	32,1	7,9
10	$\frac{1}{10}$	—	—	—	—	—	16,0	29,1	48,0	31,5	30,7	6,5
15	$\frac{1}{15}$	—	—	—	—	—	—	28,0	46,5	—	—	4,8
20	$\frac{1}{20}$	—	—	—	—	—	—	27,2	—	—	—	—
80	$\frac{1}{80}$	—	—	—	—	—	—	25,7	—	—	—	—

erheblich verzögert, aber bei weitem weniger ungleichmässig, als bei Schwefelsäure selbst.

In Fig. 2 ist die *lineare* Concentration der gelösten Moleküle $m^{\frac{1}{2}}$ als Abscisse gewählt, wodurch man die starken Lösungen mit anreihen kann. Zugleich erscheinen in dieser Darstellung die Anfänge der Curven so wenig gekrümmt, dass man wohl berechtigt ist, den Verlauf nach Augenmaass bis zum Nullpunkt rückwärts zu verlängern, um, wenn auch theilweise nur genähert, die Grenzwerte für den allerersten Zusatz zum Wasser zu erhalten. Man bekommt dann für

	Zucker	NaCl	$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄
1000(s - 1)/m =	134	42	56	66	90
	HCl	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	$\frac{1}{2}$ C ₄ H ₆ O ₆	C ₂ H ₅ ClO ₂
	18,5	46	66	42	45.

Molecularvolumen φ des Körpers in Lösung.

So nennt man das von einem Gramm-Molekül in der Lösung eingenommene Volumen, unter der Fiction, dass der von dem lösenden Wasser eingenommene Raum ungeändert bleibe. Das Molecularvolumen φ wächst mit steigender Concentration. Man erhält dasselbe in ccm, wenn A das Gramm-Moleculargewicht des Körpers, Q die Dichtigkeit des Wassers bei der Lösungstemperatur ist, als¹⁾

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000 \frac{s-1}{m}.$$

1) Die Volumenvermehrung ΔV , welche 1 l. Wasser erfährt, wenn man dasselbe durch Auflösung von wasserfreier Substanz in eine Lösung von der Concentration m g-Mol./liter verwandelt, beträgt in ccm

$$\Delta V = \frac{m\varphi}{1 - 0,001 m \varphi} \quad \text{oder} \quad \frac{\varphi}{v - 0,001 \varphi};$$

für schwächere Lösungen

$$\Delta V = m\varphi + \frac{1}{1000} \cdot (m\varphi)^2,$$

oder für sehr verdünnte = $m\varphi$ oder φ/v . — Wenn man m g-Moleküle zu 1 l. Wasser setzt, so bedeutet $m\varphi$ die Zunahme des Volumens hierdurch. φ ist aus der Tabelle aber dann nicht zu m , sondern zu

$$m / \left(1 + \frac{m\varphi}{1000} \right)$$

als Argument zu entnehmen, wobei das φ , welches in dem Correctionsgliede vorkommt, hinreichend genau zu m genommen wird.

Tabelle II.

Volumen φ eines Gramm-Molecöls des gelösten Körpers in Kubikcentimetern.

m	Zucker	NaCl	$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄	HCl	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	$\frac{1}{2}$ C ₄ H ₆ O ₆	C ₂ H ₂ ClO ₂	C ₂ H ₂ O ₂
0	209	16,5	-3	-6	-9	18	3	32	33	50	—
0,00125	208,7	—	—	—	-6,2	—	—	—	—	—	—
0,0025	208,7	—	—	—	-6,0	—	—	—	—	—	—
0,005	209,4	16,4	-3,2	-3,6	-5,0	17,9	7,3	37,3	37,9	55,3	—
0,01	209,5	16,2	-3,4	-2,9	-4,6	17,8	9,3	39,8	39,3	57,2	50,9
0,02	209,5	16,3	-3,4	-2,7	(-4,0)	17,7	10,9	41,1	40,0	58,2	51,0
0,05	209,7	16,4	-3,1	-1,7	(-3,3)	17,8	12,8	42,8	40,5	59,0	51,0
0,1	209,8	16,6	-2,8	-1,2	-2,6	17,9	14,1	44,0	40,8	59,5	51,1
0,2	210,0	16,9	-2,2	-0,5	-1,9	18,1	15,1	45,0	41,0	59,8	51,2
0,5	210,7	17,4	-1,4	+0,6	-0,4	18,3	16,3	46,0	41,3	60,4	51,3
1	211,5	18,0	+0,1	+1,7	+0,9	18,6	16,9	46,6	41,6	(61,0)	51,3
2	213,6	19,0	+2,2	+3,3	+2,4	19,1	17,5	47,2	41,8	(61,6)	51,5
3	215,9	19,8	+3,8	+4,4	+3,7	19,3	17,8	47,7	42,1	(62,1)	51,7
5	—	20,9	—	+6,6	+5,8	19,7	18,5	48,3	42,6	62,5	52,2
10	—	—	—	—	—	20,5	20,0	50,1	43,6	63,9	53,5
15	—	—	—	—	—	—	21,1	51,6	—	—	55,2
20	—	—	—	—	—	—	21,9	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	23,4	—	—	—	—
$\Phi =$	215	27	21	23	23	42?	27	52	43	?	57

Die ersten zu $m = 0$ geschriebenen φ sind aus den für die alleräusserste Verdünnung extrapolierten Werthen der p. 123 berechnet.

Unter jeder Reihe findet sich noch das Volumen Φ eines g-Molecöls, welches der gelöste Körper im wasserfreien Zustande einnimmt.

Dass der gelöste Körper „negative Volumina“ annehmen kann, ist für Na₂CO₃, MgSO₄, ZnSO₄ bereits durch die Untersuchungen und Zusammenstellungen von Gerlach, Kremers, Mc. Gregor, Traube bekannt. Man sieht aus der obigen Tabelle, wie die negativen Werthe nach grossen Verdünnungen noch wachsen. Selbstverständlich folgt daraus, dass die Annahme, das Wasservolumen bleibe ungeändert, eine der Wirklichkeit nicht entsprechende Fiction ist. Wenn man bei einer Lösung noch vom Volumen des Körpers und des Wassers getrennt reden will, so muss es im Falle einer beträchtlichen Volumenverminderung bei der Herstellung einer verdünnten Lö-

sung wesentlich das Volumen des Wassers sein, welches durch die Anwesenheit des gelösten Körpers vermindert wird.¹⁾

Hervorzuheben ist noch, dass die Schwefelsäure in grosser Verdünnung sich dem Volumen Null nähert, d. h. dass die ersten, dem Wasser zugesetzten Mengen fast ohne Volumenvermehrung in das letztere eindringen.

Die Volumina in starker Lösung nähern sich dem Volumen Φ im ungelösten Zustande, mit Ausnahme derjenigen Körper, welche mit Wasser krystallisiren.

Der Nichtelectrolyt Zucker hat in allen Concentrationen ein Volumen, welches nicht sehr von demjenigen des festen Zuckers abweicht.

Dichtigkeit und electrisches Leitvermögen verdünnter Lösungen.

In dem Gange beider Eigenschaften findet sich unzweideutig eine nahe Verwandtschaft. Denn sämmtliche Curven (Fig. 1) für $(s - 1)/m$, welche anfangs stark abfallen, gehören Körpern an, deren moleculares Leitvermögen k/m mit steigender Concentration der Lösung ebenfalls zu Anfang stark abnimmt²⁾ und zwar ungefähr in demselben Gebiet, in welchem auch die Dichtigkeit die Abnahme zeigt.

Im Gegensatz dazu stehen z. B. NaCl und HCl, in beiden Beziehungen sich wenig ändernd. Für Na_2CO_3 allerdings fällt das Leitvermögen nicht unbeträchtlich ab, der Ueberschuss der Dichtigkeit wenig.³⁾

Der Nichtelectrolyt Zucker hat von allen Körpern die constanteste Dichtigkeit in Lösung.

1) Unter der Annahme, dass der gelöste Körper sein Volumen nicht ändere, erhält man die durch die Lösung bewirkte Volumenverminderung des Liter Wassers an sich in cem als

$$m \frac{\Phi - \varphi}{1 - 0,001 m \varphi},$$

oder für starke Verdünnung $m(\Phi - \varphi)$. Φ und φ sind aus Tab. II zu entnehmen. Auch diese Hypothese ist willkürlich, kann aber für verdünnte Lösungen eine Annäherung ergeben. Trennen kann man die beiden Volumenänderungen vorläufig nicht.

2) Kohlrausch, l. c.

3) Ein Irrthum dürfte nicht annehmbar sein. Es ist zur Ergänzung noch Na_2SO_4 zu untersuchen.

Essigsäure leitet in stärkerer Lösung bekanntlich sehr schlecht. Erst von etwa $m = 0,01$ abwärts hebt ein relativ besseres Leitvermögen an. Nur unsere erste Zahl fällt in dieses Gebiet. Sie ist etwas grösser, als die darauf folgenden wenig veränderlichen Werthe; der Unterschied lässt sich aber nicht verbürgen.

Zum Schlusse sei noch besonders betont, dass es nicht nur mehrwerthige Körper, also solche, die ja ihre Constitution ändern können, sind, welche die anfängliche Erhöhung der Curven zeigen, sondern auch die Monochloressigsäure, nach Ostwald eins der seltenen Beispiele einbasischer Säuren, deren Leitvermögen oder, nach Arrhenius, Dissociation schon in etwas stärkerer Lösung sich erheblich ändert.

Auch mit der *Lichtbrechung* sehr verdünnter Lösungen, welche einer von uns kürzlich untersucht hat¹⁾, zeigt die Dichtigkeit eine nahe Verwandtschaft.

Näher auf diese Zusammenhänge einzugehen, müssen wir uns vorbehalten.

Strassburg und Dresden, April 1893.

1) Hallwachs, Gött. Nachr. 1892. p. 302; Wied. Ann. 47. p. 380. 1892.

**6. Die Löslichkeit einiger schwer löslicher
Körper im Wasser, beurtheilt aus der electrischen
Leitungsfähigkeit der Lösungen; von
F. Kohlrausch und F. Rose.**

(Aus den Sitzungsber. d. phys.-math. Kl. der Kgl. Akad. zu Berlin,
mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

Die Kenntniss der Löslichkeit ist bekanntlich und begreiflicherweise um so unsicherer, je geringer die Löslichkeit eines Körpers ist. Bei den im gewöhnlichen Sprachgebrauch unlöslich genannten Körpern schwanken die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen um ihr Vielfaches. So werden die Wassermengen, welche zur Lösung der Einheit nothwendig sind, für Bariumsulfat von 50 000 bis 800 000, für Strontiumsulfat von 4000 bis 15 000, für Bariumcarbonat von 10 000 bis 40 000 angegeben. Die Wirkung des Wassers auf Chlorsilber wird sogar principiell verschieden beurtheilt. Wenn man nun auch, nach den aufgewandten Vorsichtsmaassregeln und nach der Erfahrung der Verfasser, manche von den Angaben den übrigen gegenüber zu bevorzugen geneigt sein wird, so bleibt doch oft eine Unsicherheit innerhalb weiter Grenzen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, worin die Schwierigkeit der Untersuchung hier besteht, wenn es sich darum handelt, eine Lösung von einigen Milligrammen im Liter zu filtriren und einzudampfen und den Rückstand durch Wägung in einer grossen Schale zu bestimmen. Ausserdem muss die gleiche Operation mit dem Wasser selbst vorhergegangen sein. Freilich übersteigt ein grosser Theil der obigen Unterschiede auch das Maass des hier zu erwartenden Fehlers.

Weitere Fehlerquellen sind also unstreitig vorhanden. Sie werden sich zusammensetzen aus Unreinheit des Materials und des Wassers, welche letztere die Löslichkeit selbst beeinflussen kann, sowie aus Anwendung von unzuverlässigen Gefässen. Dann kommt die Schwierigkeit, zu beurtheilen, wann die Lösung gesättigt ist. Man kann den Process während seines Verlaufes nicht verfolgen, man muss also an-

nehmen, dass nach einer gewissen Zeit Sättigung eingetreten ist. Oder man geht von Uebersättigungszuständen auf die Sättigung zurück. Es gibt Körper, welche Uebersättigung in Lösung trotz der Anwesenheit grosser Mengen fester Substanz sehr hartnäckig festhalten.

Eine andere Ursache von Schwankungen kann bekanntlich bei manchen Körpern auch darin bestehen, dass verschiedene Krystallformen, insbesondere auch verschiedene Gehalte an Krystallwasser, vorliegen können, von denen der Gleichgewichtszustand an der Oberfläche, d. h. die Sättigung abhängt. Doch dürfte für die schwer löslichen Körper dieser Einfluss nicht so erheblich sein.

Bei dieser Sachlage haben wir für nicht überflüssig gehalten, schwer lösliche Substanzen neu zu untersuchen, wobei wir den Nebengedanken nicht verschweigen wollen, dass eine genauere Kenntniss des Sättigungsgleichgewichtes schwacher Lösungen Gesetzmässigkeiten ergeben könne, nach denen man an starken Lösungen so oft vergeblich gesucht hat. Denn offenbar ist ein Zustand, bei welchem der feste Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung steht, die sich von dem Lösungsmittel wenig unterscheidet, einfacher und für die Erkennung von Gesetzen geeigneter, als derjenige, bei welchem die lösenden Flüssigkeiten durch die erfolgte Aufnahme einer grossen Menge des Körpers doch wesentlich verschieden sind.

Als feinste Methode, die im Wasser gelöste kleine Menge zu bestimmen, ist für Electrolyte zweifellos die Bestimmung des electrischen Leitungsvermögens der Lösung anzusehen.

Nimmt man zunächst an, der Factor, mit welchem das Leitungsvermögen zu multipliciren ist, um den Gehalt zu bestimmen, sei bekannt: dann bietet das Verfahren folgende Vortheile.

Der Zustand der Lösung ist jederzeit in einigen Secunden festzustellen. Man kann dem Process der Auflösung also stetig folgen und sich leicht überzeugen, wann der Zustand stationär geworden ist. Nach der Herstellung dieses Zustandes wird keine zeitraubende Untersuchung und keine Operation, wie Eindampfen etc., verlangt, die mit Verunreinigung verbunden sein kann, oder die Wägung kleiner Mengen in grossen Schalen.

Die Lösung braucht von dem Ueberschusse an Lösungsmaterial nicht getrennt zu werden. Man braucht nicht abzufiltriren. Der Körper darf also eben deswegen in beliebig fein vertheiltem Zustande angewandt werden, was besonders vortheilhaft ist. Und zwar darf in der Lösung eine so grosse Menge des Pulvers suspendirt sein, dass erstere vollkommen milchig erscheint, ohne dass das gefundene Leitvermögen dadurch merklich geändert wird.

Der fein vertheilte Zustand erleichtert auch das Auswaschen, auf welches gerade bei schwer löslichen Körpern grosse Sorgfalt zu verwenden ist.

Ferner genügen kleine Mengen. 0,02 mg Bariumsulfat in 10 ccm werden mit derselben Genauigkeit ermittelt, wie 2 mg im Liter. Auch dies trägt wesentlich dazu bei, reine Substanz beschaffen zu können. Denn man ist dabei doch auf Auswaschen mit wiederholtem Absitzenlassen und Abgiessen angewiesen, was bei grossen Mengen sehr langwierig ist. Auch auf die Reinheit der ausreichenden kleinen Mengen von Wasser kann man leichter die nöthige Sorgfalt verwenden, worauf viel ankommt.

Dann ist man noch in kurzer Zeit mit der ganzen Arbeit fertig. Für das eben genannte Beispiel genügen 10 Minuten nach Aufgiessen des Wassers. Die Raschheit des Verfahrens fördert nicht nur die Arbeit, sondern sie vermeidet vor allem Verunreinigungen, z. B. durch die Gefässwände.

Es wird weiter ermöglicht, die Sättigung einfach bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, besonders in höheren, in denen das Gleichgewicht sich rasch herstellt. Dabei ist es im allgemeinen kaum erforderlich, Bäder für constante Temperatur zu gebrauchen (die wegen des nothwendigen Schüttelns auch leicht eine Quelle der Verunreinigung werden), sondern man kommt mit Erwärmung durch die Hand oder eine kleine Flamme aus.

Besonders hervorgehoben sei schliesslich, dass die Lösung sich, mit Ausnahme des Augenblicks, in welchem frisches Wasser aufgegossen wird, immer im geschlossenen Gefäss befinden kann. Das ist besonders schätzenswerth bei Körpern, deren Lösung, wie bei den Carbonaten, von der Mitwirkung der Atmosphäre beeinflusst wird.

Von der Electricitätsleitung der Lösung kann man einen Schluss auf die gelöste Menge bei den meisten Körpern genähert sofort machen, da das Leitvermögen verdünnter Lösungen einfachen bekannten Gesetzen genähert folgt. Genauere Zahlen verlangen theilweise noch neue Untersuchungen, welche künftig ausgeführt werden sollen.

Das *Verfahren* ergibt sich grossentheils bereits aus den vorigen Bemerkungen. Das Pulver als Niederschlag oder zerriebenes Mineral wurde zunächst in Flaschen ausgewässert und dann in geeigneter Menge in ein Fläschchen mit eingeschliffenem Thermometer und Platinelectroden gebracht. Das aufgegossene Wasser, dessen eigenes Leitungsvermögen sorgfältig bestimmt worden war, erneuerte man, bis wiederholt derselbe Endwerth des Leitungsvermögens der Lösung entstand. Die meisten Pulver waren so fein, dass die Flüssigkeit längere Zeit nach dem Aufschütteln trüb blieb.¹⁾

Alle Leitvermögen sind auf $Hg = 10^{10}$ bezogen.

Im allgemeinen wurde der stationäre Endwerth des Leitvermögens durch einiges Aufschütteln rasch erzielt und man konnte über seine Grösse nicht im Zweifel sein.

Einige Körper freilich, z. B. Flussspath, leichter lösliche, z. B. Strontiumsulfat, offenbar auch deswegen, weil das Auswaschen die feinsten Theile des Pulvers stark vermindert hatten, gebrauchten längere Zeit. Die Endwerthe enthalten dann eine kleine Unsicherheit. Besonders lange Zeit erforderte die „lösliche Kieselsäure“. In einem Schüttelapparat behandelt lieferte sie aber nach mehreren Stunden ziemlich constante und in mehreren Aufgüssen ungefähr übereinstimmende Werthe.

Bei den Carbonaten musste natürlich die atmosphärische Kohlensäure sorgfältig entfernt gehalten werden. Ohne jedes sichere Resultat blieb aber Magnesiumcarbonat, welches sich überhaupt langsam löste und bei jedem neuen Wasseraufguss kleinere Zahlen (von 550 bis 110) ergab, bis schliesslich nur

1) Die Silber- und Quecksilberverbindungen wurden unter Ausschluss von Tageslicht untersucht. Andersfalls erhielt Wasser über $AgCl$ mit der Zeit ein sehr erhebliches Leitvermögen.

noch wenig Substanz übrig war. *Magnesia alba* dagegen gab ziemlich constante Werthe.

Ferner sind die Zahlen für Kupfer-Jodür und -Rhodanür zweifelhaft, denn bei langer Behandlung mit Wasser gingen die Leitvermögen immer weiter hinauf.

Das lösende Wasser hat eigenes Leitvermögen (1 bis 2 bei uns). Es gibt, um dasselbe zu eliminiren, kein anderes Verfahren, als es von dem Leitvermögen der Lösungen ab-zuziehen, was unten schon geschehen ist. Bei neutralen Salzen controllirt das Verfahren sich durch die Uebereinstimmung der so mit verschiedenem Wasser erhaltenen Werthe als unbedenklich. Bei nicht neutral reagirenden Körpern bleibt eine Unsicherheit, welche um so grösser wird, je geringer die Löslichkeit ist.

Die Temperatur wurde in der Regel etwa zwischen 0 und 30 bis 40° variirt; theilweise mit Benutzung von Bädern, wenn thunlich aber ohne solche. Die neue Sättigung nach der Temperatursteigerung tritt durch Schütteln meist binnen kurzer Zeit ein. Dagegen zeigten einige Körper, z. B. die Oxalate, bei dem Abkühlen, trotz der Anwesenheit grosser Mengen fein vertheilter Substanz, eine grosse Hartnäckigkeit in dem Festhalten von Uebersättigungszuständen.

Ueber die Güte der Glasgefässe waren besondere Untersuchungen angestellt worden. In niederer oder in Zimmertemperatur hielt Wasser oder eine gesättigte Lösung sich Stunden, auch wohl Tage lang in denselben ohne merkliche Aenderung. In höheren Temperaturen dagegen wurde die Löslichkeit des Glases merklich. Um diese Aenderungen zu eliminiren, beobachtete man von Zeit zu Zeit wieder in der Ausgangstemperatur und brachte den erfolgten Zuwachs des Leitvermögens als zum Wasser gehörig in Rechnung. Entstellende Fehler können durch dieses Verfahren nicht entstanden sein.

Meist wurden mehrere Reihen beobachtet und durch graphische Darstellung zu Mittelwerthen vereinigt. Wir werden die Leitvermögen für die äquidistanten Temperaturen 2, 10, 18, 26, 34° mittheilen. Da für 18° immer eine grössere Anzahl von Bestimmungen gemacht worden war, so sind die Temperaturreihen dem Mittelwerthe von k_{18} durch einen Proportionalitätsfactor angepasst worden.

Die so entstandenen Werthe finden sich in Tabelle I. Eine Klammer bezeichnet Interpolation aus weiter abliegenden Beobachtungen.

Zwei Beobachtungssätze an sehr schwer löslichen Körpern mögen das Verfahren erläutern:

Bariumsulfat. Das aufgequollene Wasser hatte das Leitungsvermögen bei 18° $l_{18} = 1,04$.

Temperatur	$t = 17,1^{\circ}$	$3,5^{\circ}$	$17,8^{\circ}$	$33,4^{\circ}$	$17,4^{\circ}$
Leitvermögen K_t	$= 3,41$	$1,99$	$3,46$	$5,8$	$3,57$
Also bei 18° K_{18}	$= 3,52$		$3,49$		$3,65$

Hiernach wird das Leitvermögen des Wassers gesetzt:

bei 18° l_{18}	$= 1,04$	$1,64$	$1,04$	$(1,13)$	$1,19$
und bei t° l_t	$= 1,02$	$0,69$	$1,03$	$1,57$	$1,17$

Bleibt also für den gelösten Körper:

$$K_t - l_t = k_t = 2,39 \quad 1,30 \quad 2,43 \quad 4,23 \quad 2,40$$

Chlorsilber mit Wasser von $l_{18} = 1,10$.

Nach 2 Min.	19 Min.	35 Min.	folg. Tag						
$t = 17,5^{\circ}$	$17,5^{\circ}$	$17,4^{\circ}$	$1,5^{\circ}$	$17,5^{\circ}$	$10,9^{\circ}$	$17,6^{\circ}$	$33,6^{\circ}$	$17,2^{\circ}$	
$K_t = 2,10$	$2,17$	$2,19$	$1,06$	$2,25$	$1,78$	$2,41$	$4,85$	$2,43$	
$K_{18} = (2,16)$	$(2,23)$	$2,26$		$2,31$		$2,45$		$2,53$	
$l_{18} = 1,10$	$1,10$	$1,10$	$(1,12)$	$1,15$	$(1,28)$	$1,29$	$(1,36)$	$1,37$	
$l_t = 1,09$	$1,09$	$1,08$	$0,71$	$1,13$	$1,07$	$1,28$	$1,90$	$1,35$	
$k_t = (1,02)$	$(1,09)$	$1,11$	$0,35$	$1,12$	$0,71$	$1,13$	$2,95$	$1,08$	

Schwerspath erscheint nach Tab. I um 16 Proc. löslicher, als gefälltes BaSO_4 , Arragonit um etwa 15 Proc. löslicher, als Kalkspath oder gefälltes CaCO_3 . Beides ist wohl möglich.

Was die Temperatur betrifft, so steigen die Leitvermögen unserer gesättigten Lösungen beschleunigt mit derselben an. Sie lassen sich als Function der Temperatur recht gut durch einen quadratischen Interpolationsausdruck darstellen, für welchen, weil 18° als Ausgangspunkt für die Beobachtungen gedient hat, diese Temperatur in der Formel ebenfalls als Ausgang dienen soll. Man setzt also (vgl. A und B in Tabelle II)

$$k_t = k_{18} [1 + A(t - 18) + B(t - 18)^2].$$

Nur für Gyps verwandelt sich die anfängliche Beschleunigung mit der Temperatur nachher in eine Verzögerung; im Zusammenhang mit der bekannten Eigenschaft des Gypses, ein Maximum der Löslichkeit zwischen 30 und 40° zu haben. Die

Curve hat einen Wendepunkt; derselbe liegt nicht weit von 18° und man kann zwischen 2° und 34° für Gyps nahe setzen

$$k_t = k_{18} [1 + \mathfrak{A}(t - 18) - \mathfrak{C}(t - 18)^2],$$

wo $\mathfrak{A} = 0,026$, $\mathfrak{C} = 0,000\,0065$ ist.

Tabelle I.

		Leitvermögen k der gesättigten Lösung bei					
		2°	10°	18°	26°	34°	42°
Chlorsilber	AgCl	0,39	0,62	1,17	2,04	3,19	4,9
Bromsilber	AgBr	0,09	(0,14)	0,2	0,3	0,4	—
Jodsilber	AgJ	—	—	0,06	—	—	—
Quecksilberchlorür	HgCl	0,59	(0,83)	1,33	(2,24)	3,5	5,4
Quecksilberjodid	HgJ ₂	—	—	0,2	—	—	—
Kupferjodür	CuJ	—	—	4?	—	—	—
Kupferrhodanür	CuCSN	—	—	0,4?	—	—	—
Kalkspath	CaF ₂	20,5	27	35	44	54	65
Schwefelsaures Barium	BaSO ₄	1,07	(1,55)	2,20	3,0	—	—
Schwerspath		1,27	(1,85)	2,55	3,4	4,5	—
Schwefelsaures Strontium	SrSO ₄	76	95	116	139	162	—
Gyps	CaSO ₄ + aq	1081	1403	1770	2130	(2470)	—
Schwefelsaures Blei	PbSO ₄	16,8	(23)	30	38	46	—
Chromsaures Barium	BaCrO ₄	30	45	66	91	122	—
Chromsaures Strontium	SrCrO ₄	24	(36)	51	(68)	90	—
Chromsaures Calcium	CaCrO ₄	4,5	6,7	9,2	12,3	16,3	—
Kohlensaures Barium	BaCO ₃	—	17	24	—	—	—
Kohlensaures Strontium	SrCO ₃	7,7	(11)	15,0	(20)	26	—
Kohlensaures Calcium	CaCO ₃	(16)	21	27	34	—	—
Kalkspath		14,6	(20)	26	(32)	39	—
Arragonit	PbCO ₃	17,6	(23,5)	30,5	39	48	—
Kohlensaures Blei		1,2	—	2,0	—	—	—
Chromsaures Silber	Ag ₂ CrO ₄	7,0	(11)	17,2	(26)	37	—
Chromsaures Barium	BaCrO ₄	1,2	(2,0)	3,0	4,2	—	—
Chromsaures Blei	PbCrO ₄	—	—	0,1	—	—	—
Magnesiumhydrat	MgO ₂ H ₂	—	71	83	—	—	—
Magnesia alba	MgO ₂ H ₂ + 4 MgCO ₃	—	—	200	—	—	—
Unlösliche Kieselsäure	SiO ₂	—	—	0,2	—	—	—
Lösliche Kieselsäure	SiO ₂ + aq	—	—	106	—	—	—

Es möge noch bemerkt werden, wenn es auch kaum unerwartet ist, dass die Ueberkältung einiger Lösungen bei dem Durchgange durch 0° nichts, was einen Sprung bedeutete, wahrnehmen liess.¹⁾

Um vorläufig auch die in der gesättigten Lösung bei 18°

1) Für Gyps bei -2° wurde freilich ein um etwa 2 Proc. grösserer Werth beobachtet, als die Formel ergibt, allein bei der Willkürlichkeit der letzteren kann man vorläufig hieraus nichts schliessen.

gelösten Mengen wenigstens der Ordnungsgrösse nach anschaulich zu machen, dient folgendes. Für verdünnte *Salzlösungen* vom Gehalte m mg-Aequ./Liter ist das Leitvermögen $k_{18} = C \cdot m$, wo C um 100 herum liegt; in unseren Beispielen dürfte C sich zwischen 95 und 112 halten. Die Zahlen $k_{18}/100$ geben also *beiläufig* die bei 18° in 1 Liter *gelösten mg-Aequivalente*; sie sind deswegen in Tabelle II aufgeführt. Der *Gehalt von 1 Liter bei 18°* ist also beiläufig $A \cdot m = k_{18}/100 \cdot A$ mg, wenn A das Aequivalentgewicht der Verbindung bedeutet (für zweiwerthige Körper das halbe Moleculargewicht).

Bei der schon ziemlich starken Lösung von CaSO_4 ist $k/58$ statt $k/100$ eingesetzt, was einen ziemlich richtigen Werth geben wird (und auch mit den Angaben über die Löslichkeit des Gypses nahe stimmt).

MgO_2H_2 endlich wird etwa den Divisor 200 statt 100 verlangen.

Ueber SiO_2 ist nichts auszusagen.

Für sehr verdünnte Lösungen von Carbonaten entsteht durch den unberechenbaren Einfluss des Wassers auf das Leitvermögen eine Unsicherheit. Die Zahlen für PbCO_3 können wohl um 30 Proc. falsch sein.

Auf folgendem Wege findet man ferner eine nahe richtige Anschauung über die *Abhängigkeit der gelösten Menge von der Sättigungstemperatur*.

In dem Coefficienten \mathfrak{A} steckt ausser der Aenderung der gelösten Menge durch die Temperatur noch die Zunahme der Leitungsfähigkeit an sich. Für verdünnte Salzlösungen ist die letztere als Function der Temperatur mit geringen Schwankungen dargestellt durch¹⁾

$$k_t = k_{18} [1 + 0,023 (t - 18)].$$

Setzt man die Sättigungsmenge bei der Temperatur t

$$p_t = p_{18} [1 + \alpha (t - 18)],$$

so ist also α , der Temperaturcoefficient der Sättigung, d. h. der *relative Zuwachs der gelösten Menge auf 1°* , um 18° herum nahe

$$\alpha = \mathfrak{A} - 0,023.$$

Auch dieser Werth ist deswegen in Tabelle II angegeben.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 223. 1886.

Tabelle II.

	Aequ.-Gewicht	$k_{18}/100$		$\Delta.k_{18}/100$		Linearer		Quadrat.	An- genäh.
		A	Angenähert Sättigunggehalt von 1 l bei 18° in		Temperatur-Coefficient des Leitvermögens gesättigter Lösung		Temp.- Coeff. d. Sättig. um 18°	a	
			mg-Aequ.	mg	α	β			
Chlorsilber ¹⁾	AgCl	143	0,0117	1,7	0,075	0,0021	0,052		
Bromsilber	AgBr	188	0,002	0,4	(0,046)	(0,0007)	(0,023)		
Jodsilber	AgJ	235	0,0006	0,1	—	—	—		
Quecksilberchlorür	HgCl	236	0,013	3,1	0,072	0,0025	0,049		
Quecksilberjodid	$\frac{1}{2}$ HgJ ₂	227	0,002	0,5	—	—	—		
Kupferjodür	CuJ	190	0,04?	8?	—	—	—		
Kupferthodanür	CuSCN	121	0,004?	0,5?	—	—	—		
Fluorpath	$\frac{1}{2}$ CaF ₂	39	0,35	14	0,030	0,00034	0,007		
Schwefelsaures Barium ¹⁾	$\frac{1}{2}$ BaSO ₄	116	0,022	2,6	0,041	0,00055	0,018		
Schwenspath			0,025	2,9	0,040	0,00054	0,017		
Schwefelsaures Strontium	$\frac{1}{2}$ SrSO ₄	92	1,16	107	0,023	0,00009	0,000		
Gyps ¹⁾	$\frac{1}{2}$ CaSO ₄ (+ aq)	68	30,5 ¹⁾	2070	0,026	²⁾	0,003		
Schwefelsaures Blei	$\frac{1}{2}$ PbSO ₄	151	0,30	46	0,030	0,00013	0,007		
Oxalsaures Barium	$\frac{1}{2}$ BaC ₂ O ₄	112	0,66	74	0,044	0,0006	0,021		
Oxalsaures Strontium	$\frac{1}{2}$ SrC ₂ O ₄	88	0,51	45	0,041	0,0005	0,018		
Oxalsaures Calcium	$\frac{1}{2}$ CaC ₂ O ₄	64	0,092	5,9	0,039	0,0005	0,016		
Kohlensaures Barium	$\frac{1}{2}$ BaCO ₃	98	0,24	24	0,033 für 14° ²⁾		0,013		
Kohlensaures Strontium	$\frac{1}{2}$ SrCO ₃	74	0,15	11	0,038	0,00046	0,015		
Kohlensaures Calcium	$\frac{1}{2}$ CaCO ₃	50	0,26	13	0,031	0,00025	0,008		
Arragonit				0,30	15	0,031	0,00030	0,008	
Kohlensaures Blei	$\frac{1}{2}$ PbCO ₃	133	(0,025)	(3)	0,026 für 10° ²⁾		0,009		
Chromsaures Silber	$\frac{1}{2}$ Ag ₂ CrO ₄	166	0,17	28	0,055	0,0011	0,032		
Chromsaures Barium	$\frac{1}{2}$ BaCrO ₄	126	0,030	3,8	0,046	0,0006	0,023		
Chromsaures Blei	$\frac{1}{2}$ PbCrO ₄	161	0,001	0,2	—	—	—		
Magnesiumhydrat ¹⁾	$\frac{1}{2}$ MgO ₂ H ₂	21	0,41 ¹⁾	9	0,018 für 14° ²⁾		0,000		
Lösliche Kieselsäure	SiO ₂ + aq	—	—	—	0,030	0,00025	—		

Da die a positiv sind, so wächst also für unsere Körper die Löslichkeit mit der Temperatur; allerdings sehr verschieden stark: bei weitem am stärksten für Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Bei Strontiumsulfat ist die Löslichkeit von der Temperatur fast unabhängig.

Die Vergleichung mit den bis jetzt durch Eindampfen etc.

1) Bei Gyps $k/58$ statt $k/100$; das Aequ.-Gewicht bezieht sich auf wasserfreie Substanz. Bei MgO₂H₂ $k/200$ statt $k/100$. Genaueres über AgCl und BaSO₄ s. f. S.

2) Bei BaCO₃ und MgO₂H₂ ist der Temperatureinfluss als Aenderung zwischen 10° und 18°, bei PbCO₃ zwischen 2° und 18° bestimmt, aber wie sonst in Theilen von k_{18} ausgedrückt. Für MgO₂H₂ ist ferner $\alpha = a - 0,018$ gebildet, was dem Verhalten anderer Basen entspricht.

3) Vgl. p. 132.

ausgeführten Bestimmungen soll vorbehalten bleiben, bis das Material für die Umrechnung des Leitvermögens auf die gelösten Mengen vollständiger beschafft sein wird.

Nur für die in der analytischen Chemie besonders wichtigen Körper AgCl und BaSO_4 , von denen der erstere durch die von Nernst gemachte Anwendung unserer, ihm mitgetheilten Zahlen auch theoretisch besonderes Interesse bietet¹⁾, soll die Umrechnung gleich ausgeführt werden. Man kann die Mittel dazu von verwandten Körpern hinreichend genau hernehmen. Ueber den Temperatureinfluss auf das Leitvermögen ungesättigter Lösungen von BaSO_4 sind Beobachtungen eigens angestellt worden.

Chlorsilber. Das Leitvermögen einer constanten Lösung wird in seiner Abhängigkeit von der Temperatur nach Analogie der Chloralkalien und des Silbernitrats²⁾ nahe dargestellt werden durch

$$k_t = k_{18} [1 + 0,022 (t - 18) + 0,00007 (t - 18)^2].$$

Ferner kann man den Gehalt einer Lösung vom Leitvermögen k_{18} setzen

$$m = \frac{k_{18}}{111} \frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}} \quad \text{oder} \quad p = 1,30 \cdot k_{18} \frac{\text{mg}}{\text{Liter}}.$$

Hieraus und aus Tabelle I berechnet man die Sättigungstabelle

	bei 2°	10°	18°	26°	34°	42°	
m	0,0053	0,0067	0,0105	0,0156	0,0210	0,0281	$\frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}}$
p	0,76	0,97	1,52	2,24	3,08	4,05	$\frac{\text{mg}}{\text{Liter}}$

Die Sättigungsmenge als Function der Temperatur lässt sich mit einiger Annäherung ausdrücken durch

$$m_t = m_{18} [1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2].$$

Die hiernach berechneten Zahlen werden:

$$m = 0,0047 \quad 0,0070 \quad 0,0105 \quad 0,0152 \quad 0,0211 \quad 0,0282.$$

1) Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1893. p. 516.

2) Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 226. 1875 und K. Wied. Ann. 26. p. 223. 1885.

Bariumsulfat. Für eine constante Lösung wurde durch Beobachtung gefunden ¹⁾

$$k_t = k_{18} [1 + 0,0240(t - 18) + 0,00012(t - 18)^2].$$

Nach Analogie mit Calciumsulfat wird, einer demnächst mitzutheilenden Versuchsreihe von Hrn. Mac Gregory entsprechend, mit den obigen Bedeutungen (vor. S.)

$$m = \frac{k_{18}}{112} \frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}} \quad \text{und} \quad p = 1,04 \cdot k_{18} \frac{\text{mg}}{\text{Liter}}.$$

Hieraus findet man für das künstliche Bariumsulfat die Zahlen

bei 2°	10°	18°	26°	34°	
$m = 0,0148$	$0,0178$	$0,0196$	$0,0223$	$(0,0250)$	$\frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}}$
$p = 1,72$	$1,97$	$2,29$	$2,60$	$(2,91)$	$\frac{\text{mg}}{\text{Liter}}$

Berechnen kann man diese Sättigungsgehalte nach der Formel

$$m_t = m_{18} [1 + 0,017(t - 18) + 0,00005(t - 18)^2].$$

Der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit ist bei AgCl etwa dreimal so gross, als bei BaSO₄. Bei 0° wird reichlich doppelt soviel BaSO₄ gelöst als AgCl; bei 34° hat letzterer Körper den anderen eingeholt.

Nach den Formeln würde in überkältem Wasser für AgCl ein Minimum der Löslichkeit in der Gegend von -10° eintreten. Als etwas Neues auf diesem Gebiete wäre dies von theoretischem Interesse. Aber eine solche Folgerung aus einer Interpolationsformel ist sehr unsicher. Eine directe Prüfung wird schwierig sein.

Es ist gewiss nicht ausgeschlossen, dass an der hier gebrauchten Methode, Löslichkeiten zu bestimmen, sowie an den mitgetheilten ersten Anwendungen derselben noch allerlei zu verbessern sein wird. Indessen scheint doch festgestellt zu sein, dass man auf diesem Wege Fragen verfolgen kann, die auf andere Weise schwerlich zu beantworten sind.

1) Als eine Empfehlung für die dabei angewandte Methode der Wechselströme darf erwähnt werden, dass diese, nach jeder anderen Methode überhaupt kaum ausführbare Bestimmung hier ohne besondere Schwierigkeit verlief.

7. *Ueber die durch dielectricische Polarisation erzeugte Wärme; von A. Kleiner.*

Seit den Beobachtungen von W. Siemens¹⁾ sind nicht viele Messungen über die durch electricische Polarisation in Dielectricis entstehende Wärme ausgeführt worden²⁾; es fehlte namentlich eine vergleichende Zusammenstellung des Verhaltens verschiedener Dielectrica, welche unter gleichen Umständen wechselnder electricischer Polarisation unterworfen werden; eine solche Vergleichung schien mir aber deshalb wünschbar zu sein, weil sie darüber entscheiden lässt, inwieweit thermische Erscheinungen mit electricischer Polarisation nothwendig verbunden oder eine mit den Substanzen variable Begleiterscheinung sind. Im Folgenden soll über einige quantitative Bestimmungen, die ich in dieser Richtung ausgeführt habe, berichtet werden.

Versuchsmethode.

Nach Beobachtungen, welche ich an Glas gemacht³⁾, hatte sich als das einfachste Mittel zur Messung der in Condensatoren durch intermittirende Electrisirung entstehenden Wärme die directe Bestimmung der Temperaturerhöhung des Dielectricums mittels Thermoelementen ergeben und es liess sich nun dies Verfahren auch auf eine Reihe anderer Substanzen anwenden. Ich verschaffte mir aus denselben Platten, welche mit kreisförmigen Stanniolbelegungen von 5 cm Durchmesser versehen wurden, und zwar ohne Anwendung irgend welcher Klebmittel; in der Mitte der einen Belegung wurde nun je die

1) W. Siemens: Ueber Erwärmung der Glaswand der Leydener Flasche durch Ladung (Monatsber. d. Berl. Akad. 1861, Oct.).

2) Naccari und Bellati: Erwärmung isolirender, fester und flüssiger Körper durch abwechselnde electrostatische Polarisation (Atti di Torino 17. p. 26. 3. Aufl. 1882).

3) J. Borgmann: Die Erwärmung des Glases von Condensatoren bei intermittirender Electrisirung desselben (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 18. 1886).

1) Vgl. Hans Fritz: Ueber Wärmetönung bei electricischer Polarisation des Glases; Dissertation 1893.

eine Löthstelle eines feinen Thermoelementes angelöthet, während die andere am unbelegten Rande in das Dielectricum oder Siegellack eingeschmolzen wurde; dabei wurde als Loth, um das Durchschmelzen des Stanniols oder des Dielectricums zu vermeiden, Wood's Metall verwendet; nach einiger Uebung gelang es, mit winzigen Quantitäten Loth feste Verbindung herzustellen. Auch die Zuleitungen zu den Belegungen wurden angelöthet, um Funkenbildung durch schlechten Contact zu vermeiden. Nur bei Wachs und Paraffin musste vom Löthen Umgang genommen werden; die Löthstellen wurden eingeschmolzen ins Dielectricum, die Zuleitungen federnd angelgt.

Die Thermoelemente bestanden aus 4 cm langen, 0,1 mm dicken Drähten aus Kupfer und Nickel; sie standen in Verbindung mit einem Galvanometer mit starker Dämpfung, dessen Empfindlichkeit eine solche war, dass eine Temperaturdifferenz von 1° einen Ausschlag von 21,5 Scalentheilen ergab.

Von electricischen Messungen war bei diesen Versuchen nöthig die Bestimmung der Electricitätsmenge, welche den Condensatoren während eines Versuches im Ganzen zugeführt wurde, um die Resultate verschiedener Messungen auf gleiche in Bewegung gesetzte Electricitätsmengen reduciren und Schlüsse auf die der einmaligen Ladung und Entladung entsprechende Wärmetönung ziehen zu können. Diese Messung wurde so vorgenommen, dass die eine Belegung der Condensatorplatte mit dem einen Pol der Electricitätsmaschine und mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers, die gegenüberliegende mit der anderen Mikrometerkugel, zugleich aber mit der einen Belegung einer Maassflasche von grosser Capacität verbunden wurde; der Condensator, der als Maassflasche diente, war dann, ebenfalls durch eine Funkenstrecke (von $\frac{1}{2}$ mm), mit dem zweiten Pol der Maschine verbunden. Die Capacität von 0,054 *MF* des als Maassflasche dienenden Blättercondensators war soviel mal grösser, als die der auf Wärmetönung zu untersuchenden Condensatoren, dass in den letzteren viele 100, einen hohen Ton veranlassende Funken, übergingen, bis in der Maassflasche eine Entladung erfolgte; die Zahl der Entladungen in der letzteren konnte also bequem abgezählt werden; in der Uebersicht der Versuchsergebnisse sind immer als maassgebliche Resultate aufgeführt diejenigen, welche be-

rechnet oder direct beobachtet sind, für solche Gesamtladungsmengen, welche entsprechen 100 in der Maassflasche übergehenden Funken. Die Entladungen aus dem auf Wärmetönung zu untersuchenden Condensator wurden immer bei der gleichen Potentialdifferenz vorgenommen, derjenigen nämlich, welche entspricht einer Funkenstrecke am Funkenmikrometer von 1 mm zwischen Aluminiumkugeln von 2 cm Radius (also ca. 4500 Volt).

Als Electricitätsquelle stand mir eine Inductionsmaschine mit 28 laufenden Scheiben zur Verfügung, welche soviel Electricität lieferte, dass meist schon nach einer Minute 100 Funken in der Maassflasche übergingen und der thermische Effect im kleinen Condensator gemessen werden konnte.

Die Ausführung einer Messung gestaltete sich nun folgendermaassen: Nach Herstellung der Verbindungen der Condensatoren mit den Polen der Electrisirmaschine wurde letztere in Gang gesetzt, bis 100 oder ein passendes Multiplum von 100 Funken aus der Maassflasche übergegangen waren, dann der electrostatische Kreis in sich geschlossen, die Verbindung des Thermoelementes mit dem Galvanometer hergestellt und in demselben der Ausschlag abgelesen; in 1—2 Minuten konnte eine Messung ausgeführt sein. Das Quantum der bei einem Versuche in Bewegung gesetzten Electricitätsmenge, gemessen durch die Zahl der am grossen Condensator übergehenden Funken, wurde jeweils nicht grösser gewählt als so, dass die Temperaturerhöhung in dem zu untersuchenden Dielectricum einen im Galvanometer gut beobachtbaren Ausschlag gab. Für dünne Condensatorplatten genügten 10 Funken in der Maassflasche, für die dicksten waren 100—200 nöthig.

Hat die Methode den Vorzug, schnell Resultate zu geben, so haften ihr dagegen einige Unsicherheiten an; bei den thermischen Messungen rühren sie her von Ausstrahlung von Wärme und Fortleitung derselben durch die allerdings sehr dünnen Thermoelementendrähte, sodass die beobachteten Temperaturen etwas niedriger als die im Dielectricum sein werden; durch Abkürzung der Beobachtungszeit und die damit verbundene Reduction der Temperaturerhöhungen können diese Fehler eingeschränkt werden. Die Temperatur im Dielectricum wird auch deshalb etwas höher sein als die gemessene, weil ein

Theil der erzeugten Wärme aus dem Isolator an das Stanniol und die Lothknöpfchen abgegeben wird. Ich schätze die aus diesen Ursachen sich ergebenden Unsicherheiten auf Grund mannichfach variirter Controllversuche auf einige Procent, in extremen Fällen, nämlich bei den dünnsten Condensatorplatten, auf 10 Proc. Würde man zwei Condensatorplatten aufeinander legen und auf der mittleren gemeinsamen Belegung die Temperaturen messen, so liessen sich die wichtigsten dieser Fehler eliminiren.

Bei den electricischen Messungen musste der Umstand oft störend wirken, dass bei unveränderter Einstellung eines Funkenmikrometers sich Funkenpotential und Entladungsmenge bekanntlich oft sprungweise ändern; Messungen mit der Maassflasche werden also nie sehr genau sein. Durch Wiederholen der Versuche lässt sich der Betrag daher rührende Unsicherheiten ausgleichen. Im allgemeinen lässt wohl die Uebersicht über die Resultate in Versuchsserien ein Urtheil zu über die Wahrscheinlichkeit und Richtigkeit der Resultate. Die hier mitzutheilenden Resultate dürften bis auf einige Procent richtig sein.

Resultate.

Da die mir zur Verfügung stehenden Condensatoren verschiedene Dicke hatten, so war behufs Vergleichung der Wärmetönung in denselben zunächst deren Abhängigkeit von der Dicke zu ermitteln; eine solche Abhängigkeit muss sich schon aus dem Zusammenhange von Capacität und Masse mit der Dicke ergeben und kann noch andere Gründe haben. Aus früheren Versuchen¹⁾ glaubte ich schliessen zu müssen, dass die, gleichen Gesamtentladungsmengen entsprechenden, Temperaturerhöhungen umgekehrt proportional dem Quadrate der Dicken seien. Ein solches Gesetz würde bedeuten, dass die bei der einmaligen Entladung auftretende Wärme einen von der Dicke unabhängigen, also constanten Bruchtheil der Ladungsenergie, ausmacht, wie folgende Ueberlegung zeigt. Bedeutet Q die der Gesamtentladungsmenge E (durch 100 in der Maassflasche übergehende Funken gemessen), q die der einmaligen Ladung e zugehörige Wärmemenge, n die Zahl der Entladungen

1) Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellsch. in Zürich. 37. 3.—4. Heft.

im kleinen Condensator, p die constante Entladungspotentialdifferenz, werden durch t die Temperaturzunahmen, durch d, δ, ρ Dicken, Dichten und specifische Wärmen der Dielectrica, durch ABC, k Constanten bezeichnet, so wäre zunächst nach dem supponirten Gesetze:

$$t = \frac{A}{d^2};$$

ferner ist:

$$Q = A \cdot d \cdot \delta \cdot \rho \cdot t = \frac{B}{d}$$

$$q = \frac{Q}{n} = \frac{B}{n \cdot d};$$

$$n = \frac{E}{e}; \quad e = \frac{p \cdot C}{4 \pi d}; \quad d = \frac{p \cdot C}{e \cdot 4 \pi}$$

$$q = \frac{4 \pi \cdot B \cdot e^2}{E \cdot p \cdot C} = k \cdot e^2.$$

Es wäre also q , die bei einmaliger Ladung und Entladung auftretende Wärme, proportional dem Quadrate der einmaligen Entladungsmenge oder der Ladungsenergie, die Proportionalitätsconstante k .

In den neueren, letzten Versuchsreihen wurden die Dicken der Condensatorplatten innerhalb weiterer Grenzen als früher variirt, und es hat sich ergeben, dass das Product $d^2 \cdot t$ mit d abnimmt; es nimmt also mit der Dicke auch das Verhältniss der im Condensator in Gestalt von Wärme zurückbleibenden Energie zur gesammten Ladungsenergie ab. Es geht dies aus folgenden Tabellen hervor, in welchen i die Anzahl der in der Maassflasche übergelhenden Funken α den für 100 solcher berechneten Ausschlag im Galvanometer angibt, während die übrigen Bezeichnungen die oben angegebene Bedeutung haben. Die aufgeführten Versuchsreihen sind eine Auswahl aus sehr vielen, welche den gleichen Verlauf zeigen. Für jede Dicke ist das Mittel der Resultate von 4—5 Einzelbeobachtungen angegeben.

Ebonit.				Glas.			
d	i	α	$d^2 \alpha$	d	i	α	$d^2 \alpha$
0,54	20	54,3	15,8	0,92	25	34,0	28,7
0,745	25	71,0	39,4	1,42	50	20,1	40,4
1,365	25	33,0	61,5	2,27	100	8,75	45,0
2,32	50	14,0	75,5	2,77	100	5,55	42,5
3,01	100	8,5	77,0	3,27	100	3,65	39,0
4,7	200	3,25	74,0				

Glimmer.

d	i	α	$d^2 \alpha$
0,1	10	86,1	0,86
0,23	25	23,7	1,25
0,395	50	18,7	2,91
0,58	100	7,7	2,6

Der Zusammenhang, der sich im allgemeinen zwischen Ladung und Erwärmung aus den vorgeführten Messungen ergibt, lässt erwarten, dass die Temperaturerhöhung in den Condensatorplatten von der localen Dichte auf den Belegungen abhängt; darauf hingerichtete Messungen haben denn auch ergeben, dass von der Mitte gegen den Rand der Belegungen hin die Temperaturerhöhungen bei sonst gleichen Umständen ganz beträchtlich zunehmen. Genaue Messungen über diese Zunahme liegen bis jetzt nicht vor; sie dürften geeignet sein, den Zusammenhang von Ladungsenergie und Wärmetönung überblicken zu lassen.

Um nun die in verschiedenen Dielectricis unter gleichen Umständen durch intermittirende Ladung producirten Wärmemengen zu vergleichen, musste wegen Verschiedenheit der Dicken der vorhandenen Condensatorplatten folgendes Verfahren eingeschlagen werden: Es wurden unmittelbar nacheinander beobachtet die Temperaturerhöhungen in irgend einem Condensator und dann diejenige in zwei Ebonitcondensatoren, von denen der eine etwas grössere, der andere etwas kleinere Dicke besass, als der zuerst untersuchte; aus den letzteren beiden Bestimmungen wurde nun durch Interpolation berechnet die Temperaturerhöhung in Ebonit von der Dicke der vorher untersuchten Substanz. Es ergaben sich so zunächst Zusammenstellungen von Temperaturerhöhungen in verschiedenen Substanzen mit solchen in Ebonit von gleicher Dicke und die Verhältnisse derselben. Durch Multiplication dieser Verhältnisszahlen mit denjenigen der specifischen Wärmen der Volumeneinheit (Product aus Dichte und specifischer Wärme) ergeben sich schliesslich Verhältnisszahlen, welche angeben, wieviel mal mehr Wärme in einer Substanz auftritt, als in Ebonit von gleicher Dicke und bei gleicher electricischer Behandlung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate sämtlicher Beobachtungen zusammengestellt. In derselben bedeutet α den Galvanometerausschlag, wie er direct für die in der ersten Columnne aufgeführte Substanz beobachtet wurde; daneben ist unter α_e aufgeführt der, der gleichen Dicke in Ebonit entsprechende Ausschlag; in der letzten Verticalreihe sind unter der Bezeichnung q/q_e aufgeführt die Verhältnisse der in den aufgeführten Substanzen und in Ebonit auftretenden Wärmetönungen.

	d	δ	ϱ	α	α_e	$\frac{q}{q_e}$
Paraffin . . .	—	—	—	0	—	0
Kolophonium . .	—	—	—	0	—	0
Glimmer . . .	0,58	2,8	0,213	5,0	30,5	0,28
Wachs . . .	3,45	0,96	0,397	2,05	3,88	0,6
Glas . . .	2,27	2,16	0,19	5,86	9,5	0,74
Guttapercha . .	1,8	0,97	0,381	13,5	19,1	0,76
Ebonit . . .	—	1,414	0,246	—	—	1
Kautschuk . . .	1,08	0,95	0,349	35	23,8	1,41

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass in Paraffin und Kolophonium bei wechselnder electricischer Polarisirung keine Wärme auftritt, wenigstens unter den in den vorgeführten Messungen innegehaltenen Versuchsbedingungen, welche wesentlich durch die Entladungspotentiale und die Art der Ladung und Entladung charakterisirt sind. Trotz mannigfacher Variation der Versuche, wie Aendern der Dicke, der Art der Befestigung der Löthstellen der Thermoelemente etc. konnte in den beiden Substanzen keine Erwärmung nachgewiesen werden.

Dies Resultat ist dahin zu deuten, dass mit wechselnder electricischer Polarisirung das Auftreten von Wärme nicht nothwendig verbunden ist. Dasselbe muss geschlossen werden aus den grossen Unterschieden, die aus unserer Tabelle sich für das Verhalten der verschiedenen aufgeführten Dielectrica ergeben haben. Eine mechanische Theorie electrostatischer Polarisirung muss dieser Thatsache Rechnung tragen; sie ist jedenfalls verständlich, wenn man die Electrificationswärme als Analogon der Magnetisirungswärme, jenem physikalischen Erscheinungskomplex zuschreibt, der unter dem Namen Hysteresis bezeichnet

zu werden pflegt. Indessen ist Hysteresis noch kein mechanisch interpretirter Vorgang.

Ergänzende Beobachtungen.

Ehe man daran gehen kann, die im Vorstehenden untersuchte Erscheinung vollständig mechanisch zu interpretiren, müssen noch weitergehende Beobachtungen vorliegen; es ist zu untersuchen der Einfluss, welchen die Höhe der Entladungspotentiale und zeitlicher Verlauf von Ladung und Entladung auf die auftretende Wärme haben; es ist die letztere zu vergleichen mit der gesammten Ladungsenergie.¹⁾ Es sollen hier nur noch einige wenige Beobachtungen angeführt werden, welche ins Gebiet der bisher behandelten gehören.

1. Wenn man Belegungen isolirender Platten gleichnamig ladet, so treten Verhältnisse ein, welche bezüglich Kräftewirkung und Ladungsmengen im Gegensatz stehen zur bisher betrachteten Condensatorwirkung. Ich habe nun constatirt, dass bei dieser Art der Ladung meiner Platten, bei gleicher Funkenstrecke und gleicher Menge der zugeführten Electricität wie bei den früheren Versuchen, keine Erwärmung im Dielectricum eintritt. Es beweist dies einerseits, dass bei meinen Versuchen die Joule'sche Wärme, die in den Condensatorbelegungen erzeugt wurde, zu keinen Correctionen Veranlassung gab; andererseits steht dies Ergebniss in Uebereinstimmung mit der Ansicht, dass bei Inductionswirkungen durch Dielectrica directe Fernwirkungen zwischen den Leitern jedenfalls nicht das Wesentliche des Vorganges ausmachen; denn sonst müssten auch bei gleichnamiger Ladung der Plattenbelegungen thermische Effecte irgend welcher Art sich haben beobachten lassen.

2. Das oben angeführte Verhalten des Paraffins liess mich vermuthen, dass dies Material mit Vorthail als Dielectricum in Condensatoren, die zu Capacitätsbestimmungen dienen sollen, verwendet werden könne. Ich liess nun einen Paraffincondensator machen, bestehend aus 60 ca. 2 mm dicken, blasenfreien, kreisförmigen Paraffinscheiben von 13 cm Durchmesser, zwischen welche Stanniolblätter von 9 cm Durchmesser gelegt und ab-

1) Einschlägige Ermittlungen vgl. Fritz, Dissert.

wechselnd mit zwei Zuleitungen verbunden wurden. Die Capacität dieses Condensators war gross genug, um bei Ladung desselben zur Potentialdifferenz von etwa 100 Volts beobachtbare Integralströme der Entladung zu ergeben und also Messungen über Rückstände und Einfluss der Ladungszeit auf die Ladungsmenge vornehmen zu können.

Solche Messungen haben ergeben, dass beim Laden mit 100 Elementen, die bestehen aus Zink, Kupfer und Wasser, die Ladungszeit nicht viel über eine Secunde beträgt; nach 2 Sec. war immer die Ladung schon die maximale; bei ganz kurzer Ladungszeit nimmt sie aber ziemlich rasch ab. Die Isolation des Condensators ist natürlich eine vorzügliche; dagegen ergaben sich Rückstände, die eine Minute nach der Entladung bis 4 Proc. betrugen.

Meine Vermuthung ist also bestätigt worden. Es sind mir keine Angaben bekannt geworden über Condensatoren, deren Ladungszeit so kurz ist, wie die dieses reinen Paraffin als Dielectricum enthaltenden Exemplars. Ich vermute, dass Kolophonium noch bessere Resultate ergeben würde.¹⁾

3. Zum Schlusse sei noch die Beobachtung eines meiner Praktikanten, des Hrn. Düggelin, erwähnt, dass bei einigen Substanzen, wie Siegellack, Glas, die durch wechselnde Polarisation erzeugte Wärme nicht gleich an der Oberfläche zur Beobachtung kommt, sondern erst langsam, im Laufe von Minuten, aus dem Innern herauszukriechen scheint; dies Verhalten scheint an gewisse Dicken der Dielectrica gebunden zu sein.

Zürich, Juni 1893.

1) Während des Druckes dieser Mittheilung habe ich diese Vermuthung bestätigen können an einem Kolophoniumcondensator, der eine Ladungszeit von nur 1 Sec. zeigt.

8. *Versuche über Electricitätserregung mit Tröpfchen; von A. L. Holz.*

Das Verhalten electricischer Erregungen, die durch Flüssigkeiten entstehen, wenn dieselben über eine feste Platte oder durch ein Rohr fließen, wurde sowohl experimentell ¹⁾, wie auch theoretisch ²⁾ bestimmt; bei diesen Untersuchungen war es Bedingung der Versuche, dass die Flüssigkeiten unter Reibung ein electricisches Potential erzeugen.

Auch bei der Electricitätsentwicklung durch Tröpfchen, wenn dieselben auf eine mit Wachs überzogene Kupferplatte fallen ³⁾, war das Gleiten und Rollen mit im Spiele und es schien mir von Interesse zu sein, electricische Erregungen so zu erzeugen, dass dieselben ganz unabhängig von gleitender und rollender Reibung in ihrem Verlauf beobachtet werden können. Es ist dies der Fall, wenn Tröpfchen, die an eine feste Wand geworfen werden, von derselben wie elastische Kügelchen abspringen und in dem kleinen Zeitintervall der Berührung Electricität erzeugen.

Ich war, bevor ich die Untersuchungen von Elster und Geitel kennen lernte, schon längere Zeit damit beschäftigt, das Verhalten electricischer Potentiale zu bestimmen, welche durch das Anprallen von Quecksilbertröpfchen an eine Glasplatte erzeugt werden und es kam mir besonders darauf an, bei meinen Versuchen nur durch reibungsfreie Berührung sehr kleiner Partikelchen die electricischen Potentiale bis zu relativ hohen Werthen ansteigen zu lassen und den Verlauf der Potentiale zu bestimmen, wenn die Partikelchen mit verschiedenen Geschwindigkeiten an die Glasplatte springen.

Aus diesem Verlaufe der Potentiale, welchen ich unter mehrfachen Abänderungen der Versuche beobachtete, wie die

1) Haga, Wied. Ann. 2. p. 366. 1877; Dorn, Wied. Ann. 9. p. 517. 1880; Elster, Wied. Ann. 6. p. 553. 1879; Clark, Wied. Ann. 2. p. 335. 1877; Edlund, Wied. Ann. 1. p. 161. 1877.

2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 351. 1879.

3) Elster u. Geitel, Wied. Ann. 32. p. 74. 1887.

mitgetheilten Versuchsreihen zeigen werden, beabsichtige ich das Verhalten der electricischen Ladungen, *die an der Berührungsfläche* beider galvanisch verschiedenen Massen stattfanden, zu bestimmen, und ergab die Untersuchung, deren Resultate ausführlicher auf den letzten Seiten dieses Aufsatzes enthalten sind, dass für noch nicht geladene Theile der Glasplatte *die electricische Ladung von der Stärke des Stosses der Hg-Kügelchen abhängig ist.*

Die Methode meiner Versuche bestand darin, dass ein Quecksilberstrahl auf eine amalgamirte Kupferplatte fiel und dass ein Theil der auf derselben zerstäubten Tröpfchen wie kleine, elastische Kügelchen gegen eine Glasplatte sprang und von dieser mit Electricität geladen an eine zum Electrometer angeleitete Platte zurück geworfen wurde.

Bis ich mit der Herstellung der geeigneten Apparate und deren zweckentsprechenden Anordnungen so weit vorgeschritten war, dass ich die ersten, von groben Fehlern befreiten Ablenkungen feststellen konnte, haben experimentelle Störungen die Ausführung meiner Untersuchung sehr verzögert. Von besonderem Einflusse hierauf waren die Störungen, die durch eine zu grosse Empfindlichkeit des Electrometers hervorgerufen wurden; die beobachteten Ausschläge gingen regelmässig über die Scala hinaus; ebenso störend trat die Veränderung der Empfindlichkeit des Electrometers auf, wodurch die schwierigen Vorbereitungen, die für jeden Versuch erforderlich waren, erfolglos blieben und kaum war ein Theil der Fehlerquelle aufgehoben, so wurden neue bemerkt, deren Ursachen vorwiegend durch das Umherspritzen der Tröpfchen, wie auch durch electricische Ladungen einzelner Theile der Apparate erzeugt wurden. Zum grossen Theil konnten die meisten Störungen nur dadurch beseitigt werden, dass vor jedem Versuche sämtliche Theile der Leitung und der Apparate von ihren electricischen Ladungen befreit und von Neuem eingestellt wurden.

Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung des electricischen Potentials liess ich ein Quadrantelectrometer, ähnlich dem von Stöhrer¹⁾ construirten, herstellen; dasselbe befand sich 4,20 m von dem Fernrohr

1) Stöhrer, Lehre v. d. Electr. von G. Wiedemann 1. p. 170.

und während der Versuche sorgfältig mit Watte ausgefüllt. In der Mitte des Gefässes hing an einem Stabe die kreisförmige Kupferplatte *a*, deren Durchmesser 4,3 cm betrug und welche in horizontaler Richtung zum Auffangen des herabfliessenden Strahles an dem Stabe befestigt war; neben dieser Auffangplatte hing an dem zweiten Stabe eine Glasplatte *b* und dieser gegenüber an dem dritten Stabe befand sich eine zum Electrometer abgeleitete Kupferplatte *c*, welche 12 cm hoch und 15 cm lang war. Beide Platten *b* und *c* waren in verticaler Richtung einander gegenüber in der Entfernung von 10 cm so angeordnet, dass ein Theil der von der Auffangplatte abspringenden Tröpfchen die Glasplatte treffen musste, um alsdann von dieser nach der gegenüberstehenden Platte *c* geworfen zu werden. Die Versuche erforderten für jede Ablenkung die Einstellung einer neuen Glasplatte, deren untere Kante ebenso wie die untere Kante der Platte *c* mit der Auffangplatte in einer und derselben Ebene lagen. Die Platte *c* war gekrümmt und nahezu concentrisch zur Auffangplatte, um eine grössere Tropfenmenge von der Glasplatte zu erhalten. Zum Einfüllen des Quecksilbers wurde ein Gefäss aus Kupfer benutzt, ebenso war der Hahn, welcher am Boden des Gefässes sich befand, aus Kupfer hergestellt. Die beiden Kupferplatten *c* und *a* amalgamirten sich während der Voruntersuchungen vollständig und hielt ich die Anwendung der beiden amalgamirten Platten auch bei allen weiteren Untersuchungen für geeignet, um in erster Reihe möglichst gleiche Bedingungen für die Oberfläche der Platten herzustellen; denn die Anwendung von reinen Kupferplatten, welche sich während der ersten Versuche schon theilweise amalgamiren würden, erhielten durch jeden darauf folgenden Versuch stets neue Veränderungen ihrer Oberflächen, die sowohl in electrischer wie mechanischer Beziehung Aenderungen hervorrufen könnten, die auf den Gang der Resultate nicht ganz ohne Einfluss gewesen wären.

Die Leitungsdrähte, welche diesen Apparat mit dem Electrometer verbunden hatten, waren an gut isolirten Stützen, die aus Holzsäulen bestanden, befestigt, deren oberen Theile 20 cm lange Kupferstäbe enthielten, die an beiden Enden mit Drahtklemmen zur Befestigung der Leitungsdrähte versehen

waren: die Kupferstäbe waren innerhalb der Holzsäulen mit Paraffin umgeben und wurden erstere nach jedem Versuche mit der Erdleitung verbunden.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Electrometers diente ein 20 cm langer, cylindrisch geformter Magnetstab (Fig. 2); derselbe war um seine Mitte auf einer Kreisplatte wie ein Zeiger drehbar, um die jedesmalige Drehung an der in Graden eingetheilten Kreisplatte feststellen zu können; die Kreisplatte mit dem Magnetstabe waren an einem Brettchen befestigt, das am unteren Ende mit einem Tischchen in Verbindung stand, welches behufs genauer Aufstellung drei Stellschrauben besass, die die Füße des Tischchens bildeten.

Der Magnetstab, welcher in verticaler Richtung neben dem Fernrohr sich befand, wurde so aufgestellt, dass bei der Ruhelage der Magnetnadel eine ideale Verlängerung der letzteren den Magnetstab senkrecht und in seiner Mitte bei jeder beliebigen Drehung desselben, die auf der Kreisplatte stattfinden würde, treffen müsste. Durch diese Aufstellung wurde eine symmetrische Anordnung der aufeinander wirkenden magnetischen Kräfte erzielt.

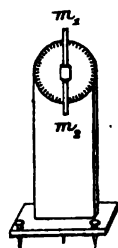


Fig. 2.

In der Nähe des Electrometers befand sich, um die Magnetnadel zu astasiren, ein kleines Magnetstäbchen, dessen Lagenänderungen nur in der Ebene vorgenommen werden konnten, in welcher die Schwingungen der Magnetnadel ausgeführt wurden; dieses um seinen Mittelpunkt drehbare Stäbchen konnte auch nach Erfordern vor und rückwärts verschoben werden.

Die innerhalb der Quadranten schwingende Aluminiumnadel war durch ein dünnes Ebonitstäbchen von 5 cm Länge mit der Magnetnadel und dem Spiegel fest verbunden; es war demnach die Richtkraft der Aluminiumnadel von der der Magnetnadel abhängig und würden sonst keine störenden Wirkungen vorhanden sein, welche diese Richtkraft zu verändern strebten, so wäre dieselbe vom magnetischen Moment des verschiebbaren Stäbchens abhängig, welches die Nadel aus ihrer erdmagnetischen Richtung ablenkte und in der neuen Ruhelage erhielt, welche das Experiment erforderte. Während

der Versuche traten jedoch grosse Veränderungen der Richtkraft ein, und um die Grösse derselben zu prüfen, diente der Magnetstab $m_1 m_2$, welcher zu diesem Zwecke aus der verticalen Lage um 90° herumgedreht wurde. Die Grösse der Ablenkung des Electrometers, welche durch diese Dröhung des Prüfmagnets erzeugt wurde, konnte dann als relatives Maass der Empfindlichkeit angesehen werden und die Bestimmung der letzteren war besonders bei diesen Versuchen von Wichtigkeit.

Die Ablenkung der Nadel, bei einer Drehung des Prüfmagnets um volle 90 Grad, betrug 82 Theilstriche, d. h. bei vollständiger Befreiung von störenden Einflüssen auf das Drehungsmoment der Nadel; die Grösse dieser Ablenkung habe ich als das Maximum der Empfindlichkeit angenommen und dasselbe für jeden einzelnen Versuch hergestellt.

Fand eine grössere Reihe der Versuche statt, ohne die Empfindlichkeit des Electrometers zu prüfen und ohne das Maximum derselben herzustellen, so ergab der Prüfmagnet eine Ablenkung, die mit der Zahl der Versuche sich verringerte; die kleinste beobachtete Ablenkung zeigte nur acht Theilstriche.

Um diese grossen Veränderungen zu beseitigen, war es vor jedem einzelnen Versuche erforderlich, sämtliche Theile des Electrometers von electricen Ladungen zu befreien und die Flüssigkeit, die aus angesäuertem Wasser bestand, welches in einem Näpfchen am Boden des Electrometers sich befand und zur leitenden Verbindung mit der Aluminiumnadel diente, musste auch für jeden einzelnen Versuch erneuert werden. Das sonst gebräuchliche Umrühren der Flüssigkeit, um gleiche Concentration aller Theilchen derselben zu erzielen, versprach hierbei keinen ausreichenden Erfolg, da dadurch die während des Versuches sich ansammelnden Staubtheilchen, sowie die electricen, störenden Einwirkungen nicht zu beseitigen sind und das von dem Umrühren abhängige Hervorrufen neuer electricer Erregungen, die Fehlerquellen nur noch vermehren könnte.

Bei den Versuchen mit grösseren Fallhöhen und grösseren Glasplatten beobachtete ich die in den Reihen 5 und 6 befindlichen grossen Ausschläge, welche mich veranlassten, eine

2 m lange Scala anzuwenden, um noch Ablenkungen von über 1000 Theilstrichen festzustellen; für einige noch grössere Ablenkungen habe ich indess noch die Scala nach der entsprechenden Seite weiter hinausschieben müssen, um bei der grossen Entfernung des Fernrohrs vom Spiegel auch diese Ausschläge noch beobachten zu können, die besonders wichtig waren, um die Grösse des Potentials einer grösseren Glasplatte mit der einer kleineren zu vergleichen, wenn beide bis zur Sättigung mit Electricität geladen sind.

Die für die Versuche angewendeten Glasplatten waren vor jedem Versuche sorgfältig erwärmt und die feuchten Oberflächenschichten beseitigt; ein Theil der Glasplatten wurde mit einem 0,1 mm dicken Kupferdraht gitterförmig umwickelt; jedes Gitter war 1 qmm gross und schmiegte sich das ganze Drahtnetz dicht an die Platte an; die Enden dieses dünnen Drahtes wurden mit dem Stabe verbunden, der die Glasplatte trug und zur Erde abgeleitet war; ein anderer Theil der Glasplatten kam ohne Gitter zur Untersuchung.

Zur Bestimmung der Zeichen für die Electricität des Quecksilbers und des Glases habe ich die Richtung der Ausschläge beobachtet, welche die beiden Electroden eines Daniells ergaben, wenn die Aluminiumnadel durch eine der beiden Electroden einer Kupfer-Wasser-Zink-Batterie geladen war; ein Vergleich mit der Richtung der Ausschläge, welche durch Hg und Glas hervorgebracht wurden, hat die bekannten Zeichen: das negative für das Quecksilber und das positive für das Glas erwiesen.

Mit dieser bekannten Quadrantschaltung, bei welcher die Nadel auf ein hohes Potential geladen wurde, waren meine Untersuchungen in dem von mir beabsichtigten Umfange nicht auszuführen. Die Ausschläge waren bei dieser Einstellung so gross, dass der Spiegel stets aus dem Gesichtsfelde abgelenkt wurde; ich nahm deshalb Veranlassung, die von A. Voller¹⁾ vorgeschlagene Methode der Quadrantschaltung mit abgeleiteter Nadel zu prüfen. Bei dieser Schaltung sind die Ablenkungen den Quadraten der Potentiale proportional und die Prüfung dieser Anordnung ergab, dass für den grössten Theil meiner

1) A. Voller, Wied. Ann. **34.** p. 286. 1888.

Untersuchungen die Ablenkungen innerhalb der Scalenweite blieben; ich habe deshalb diese Methode für alle Versuche angewendet und bei denselben folgendes Verfahren durchgeführt:

1. Um den Werth der Ablenkungen in Volts auszudrücken, habe ich eine Kupfer-Wasser-Zink-Batterie angewendet und die Ablenkung beobachtet, die eine Anzahl von 575 Elementen ergab; aus sechs Versuchen erhielt ich im Mittel 170 Theilstriche, welche rund 480 Volts entsprachen; nach diesem Resultate wurden unter Berücksichtigung der Quadrantschaltung mit abgeleiteter Nadel die Volts für sämtliche Ablenkungen berechnet.

2. Nach jeder Ablenkung, welche durch die von Quecksilberkügelchen geladene Glasplatte erzeugt wurde, musste das Innere des unteren Glasgefässes von allen Hg-Massen befreit werden.

3. Das Quecksilber, welches chemisch rein zum Experiment kam, wurde nach jedem einzelnen Versuche sorgfältig filtrirt, da die Oxydhäutchen sehr leicht die kleinen Oeffnungen, die zum Ausfluss des Hg dienten, verstopften. Mit einer und derselben Quecksilbermasse fanden etwa fünf bis sechs Versuche statt, dann wurde das benutzte Hg durch reines ersetzt; im ganzen kamen für die sechs Versuchsreihen 25 kg Hg zur Anwendung.

4. Während der Veruche waren folgende Theile mit Erdableitungen verbunden:

- a) die Aluminiumnadel;
- b) das zweite Quadrantenpaar;
- c) das Cylindergefäss *G*;
- d) die innere Kupferbelegung des Glasgefässes *H*;
- e) das Gitter der Glasplatte;
- f) das äussere Metallgehäuse des Quadrantelectrometers.

5. Sämmtliche Theile der Apparate, sowie die Stützen der Leitungsdrähte wurden vor jedem Versuche mit Erdableitungen in Berührung gebracht, um electriche Ladungen zu entfernen. Die Leitungsdrähte für die Erdableitungen wurden durch die Fenster der Mauer entlang in die Erde gezogen.

Experiment und Versuchsreihen.

Unter Beobachtung dieser Vorbereitungen begann der Versuch mit der Herstellung der Ausflussöffnung durch achtmaliges Umdrehen der kleinen Kurbel, alsdann floss der Quecksilberstrahl auf die Auffangplatte *a*, von welcher die Tröpfchen zerstäubt an die Glasplatte sowohl wie an die amalgamirte Kupferplatte *c* sprangen.

Bei dieser Versuchsart kommt nicht die gesammte an der Glasplatte erfolgte electricische Ladung am Electrometer zur Erscheinung, da ein aliquoter Theil der Ladung an das Innere des Glasgefäßes übergeht, welcher Vorgang ersichtlich ist, wenn wir den Gang der Tröpfchen verfolgen, der zwischen der Glasplatte und den beiden amalgamirten Kupferplatten stattfand.

Die Kupferplatte *a* befand sich möglichst genau in der Mitte des Glasgefäßes und war so eingestellt, dass die auf diese kreisförmige Platte herabfallenden Tropfen nach allen Richtungen abspringen konnten; ein Theil der zerstäubten Quecksilberkügelchen traf die Glasplatte, ein anderer Theil die gegenüberstehende, zweite Kupferplatte, während weitere Tröpfchen in die Höhe und durch die beiden Ausgänge nach entgegengesetzten Richtungen bis an die innere abgeleitete Kupferwand des Gefäßes sprangen.

Die Kügelchen des ersten Theiles springen von der Glasplatte mit negativer Electricität an die zweite nach dem Electrometer abgeleitete Platte, werden aber auf diesem Wege mit den Kügelchen zusammenstossen, die über der ersten Platte auf- und abwärts sich bewegen und deshalb diese erste dann berührende, horizontal liegende Platte mit negativer Electricität laden.

Beim Beginn des Experiments springen die ersten noch nicht electricisirten Tröpfchen von der ersten Kupferplatte an die zweite¹⁾; in dem Falle, dass letztere schon geladen ist, wird derselben Electricität fortgenommen, die ebenfalls zum Theil dem herabfließenden Strahl oder der ersten Platte zugeführt wird; während die übrigen mit negativer Electricität

1) Die erste Kupferplatte bezeichnet die Auffangplatte *a*, die zweite: die nach dem Electrometer abgeleitete Platte *c*.

geladenen Kügelchen, welche etwa noch an die Glasplatte gelangen, sowohl von den positiv geladenen Stellen wie von den noch nicht geladenen Theilen der Glasplatte, ebenfalls mit negativer Electricität abspringen, letztere wird dann wieder der ersten Platte oder dem Inneren des Gefässes zugeführt.

Die auf- und abwärtsspringenden Kügelchen, welche die zwischen der Glasplatte und der zweiten Kupferplatte hin- und herfliegenden Tröpfchen abfangen, tragen viel zur Ladung der ersten Platte bei, deren Electricität so lange der zweiten Platte zugeführt wird, bis die Glasplatte vollständig gesättigt ist und das Electrometer den Maximalwerth des Potentials erreicht hat; dann tritt das Erlöschen der Erscheinung am Electrometer ein, selbst auch bei weiterem Herabfliessen des Strahles.

Es geht aus dem erwähnten Gange der Tröpfchen hervor, dass fast sämmtliche Kügelchen die von der Glasplatte und der ersten Platte an die zweite sprangen, der letzteren negative Electricität zuführen mussten; dass aber auch ein aliquoter Theil von Electricität stets an das Innere des Gefässes, welches von electrisirten Kügelchen berührt wurde, überging, dass also schliesslich das am Electrometer zur Erscheinung kommende Quantum der Electricität von dem Verhältniss der beiden Tropfenmengen abhängt, deren eine das Electrometer ladet und von der Glasplatte zur zweiten Kupferplatte springt, deren andere aber zwischen Kupfer und Kupfer reflectirt und das Electrometer theilweise entladet. Man darf annehmen, dass diese Vorgänge *cet. par.* bei aufeinanderfolgenden Versuchen sich annähernd wiederholen, d. h. es müssen die an das Innere des Gefässes übergegangenen Electricitätsmengen jedesmal dem Potential entsprechen, das an dem Electrometer abzulesen ist. Wenn in solchem Falle das Potential bei einem Versuche dem Werthe P und bei einem abgeänderten Versuche dem Werthe $2 P$ entspricht, dann müssen auch die Werthe der für das Electrometer verloren gegangenen Electricitätsmengen sich wie $1:2$ verhalten und zu dieser Annahme führen die beobachteten, zahlreichen Ablenkungen, bei welchen immerhin zu berücksichtigen ist, dass die Abweichungen derselben in der Natur und in den Schwierigkeiten des Experimentes liegen.

Bei genauen und wiederholten Prüfungen der Versuche hat sich ergeben, wenn die Glasplatte nicht im Gefässe sich befand, während der Quecksilberstrahl abfloss und alle übrigen Theile vorhanden waren, dass keine Ablenkung am Electrometer zu beobachten war; es ist desshalb jede beobachtete Ablenkung nur durch Electricitätserregung erzeugt worden, die an der Glasplatte stattfand.

Weitere Versuche, bei welchen der Quecksilberstrahl über eine schräge Kupferplatte floss, ergaben bei zahlreichen Wiederholungen mit dem stärksten zu den Versuchen angewendeten Hg-Strahl so oft die Glasplatte fehlte, dasselbe Resultat; bei diesen Versuchen war entweder die innere Kupferbelegung des Gefässes, oder die beiden Kupferplatten abwechselnd einzeln und auch mit einander verbunden zum Electrometer abgeleitet; diese Versuche haben erwiesen, dass der Grenzwertb einer etwaigen electrischen Ladung zwischen Hg und Kupfer unterhalb der Empfindlichkeit des Electrometers sich befand.

Nach der in folgenden Versuchsreihen bezeichneten Anordnung wurden die Grössen der Glasplatten, der Fallhöhen, des Hg-Druckes, und der Ausflussöffnungen bei den Versuchen abgeändert.

1.

Fallhöhe des Hg 75 cm; Grösse der Glasplatte 50 × 50 mm; Durchmesser der Ausflussöffnung 3 mm; die Glasplatte war mit Gitterableitung versehen.

Anfangshöhe der Hg-Säule	4,8 mm	9,6 mm	14,4 mm
Mittel der Ablenkungen	29	125	273
Volts	198	411	608

2.

Fallhöhe des Hg 37,5, sonst wie bei Reihe 1.

Anfangshöhe der Hg-Säule	4,8 mm	9,6 mm	14,4 mm
Mittel der Ablenkungen	6	27	67
Volts	94	192	301

3.

Anfangshöhe der Hg-Säule 14,4 mm; Abfluss des Hg durch drei verschieden grosse Oeffnungen; sonst wie bei 1.

Verhältnisszahlen der Kreisflächen	1	4	9
Durchmesser der kreisförmigen Oeffnungen	1 mm	2 mm	3 mm
Mittel der Ablenkungen	3	48	247
Volts	62	254	578

4.

Anfangshöhe der Hg-Säule 14,4 mm; Fallhöhe 75 cm; Ausflussöffnung
3 mm Durchmesser; abgeleitete Glasplatte mit Gitter.

Grösse der Glasplatten . . .	20 × 25 mm	20 × 50 mm	50 × 50 mm
Mittel der Ablenkungen . . .	11	48	291
Volts	120	254	627

5.

Fallhöhe 75 cm; Glasplatte ohne Ableitung, sonst alles wie bei Reihe 4.

Grösse der Glasplatten . . .	20 × 25 mm	20 × 50 mm	50 × 50 mm
Mittel der Ablenkungen . . .	283	1212	} Ablenkung üb. d. Scalen- weite hinaus
Volts	624	1282	

6.

Fallhöhe 37,5 cm; sonst wie bei Reihe 5.

Grösse der Glasplatten . . .	20 × 25 mm	20 × 50 mm	50 × 50 mm
Mittel der Ablenkungen . . .	85	314	1910
Volts	340	652	1600

Ueber die in vorstehenden Versuchsreihen enthaltenen Werthe muss ich noch bemerken, dass auch solche Ausschläge des Electrometers zur Berechnung des Mittels hinzugezogen wurden, die scheinbar nicht besonders befriedigten; einige Ablenkungen zeigten untereinander Abweichungen von 12 Proc. Ich theile, um die Uebersicht nicht zu erschweren, nur zwei Versuchsreihen aus dem ersten und sechsten Experiment mit, dessen Ablenkungen diese Abweichungen enthielten:

Aus der Reihe 1:

127, 130, 125, 129, 114, 121, 123, 129; im Mittel = 125.

Aus der Reihe 6:

312, 320, 340, 298, 302; im Mittel = 314.

Aus der ziemlich grossen Anzahl der Versuche, die nahezu vier Jahre in Anspruch nahmen, hatte ich mich überzeugt, dass bei der stattgefundenen Versuchsanordnung eine bessere Uebereinstimmung der Ausschläge nicht zu erzielen war; die Schwierigkeiten der Versuche wurden noch oft dadurch vergrössert, dass, wenn nach Beginn des Abfliessens die Ablenkung zu steigen begann, dieselbe vor der vollen Ausbildung des Maxi-

malwerthes wieder verschwand; oft gingen Ablenkungen kleine Strecken zurück, um wieder durch weitere Impulse zu steigen. Diese Erscheinungen lassen sich jedoch aus dem besprochenen Gange der Tröpfchen erklären und auch aus dem nicht gleichmässigen Abfluss des Quecksilbers; denn die Electricität, die der zweiten Platte, welche mit dem Electrometer verbunden war, übertragen wurde, suchte sich ins Gleichgewicht zu setzen, wenn nicht die Ladung durch die heranspringenden Kügelchen zahlreich und schnell genug erfolgte; im letzten Falle begann die Ablenkung zurückzugehen, um erst nach neuer Zufuhr von Electricität zu steigen.

Die Störungen, welche Influenzelectricität hätte verursachen können, suchte ich durch Ableitung der inneren Kupferbelegung des Gefässes, in welchem sich die electrisirten Quecksilbermassen ansammelten, auszuschliessen; eine etwa weitere, von der ersten Platte auf die zweite wirkende Influenz konnte bei der stattgehabten Versuchsanordnung ebenfalls unbeachtet gelassen werden, da beständig während des Abfliessens Electricität durch Abspringen der Kügelchen von der ersten Platte abgeleitet wurde und das Potential der letzteren einen solchen Werth nicht erreichen konnte, um auf die zweite Platte störend einzuwirken.

Um die vollständige Ladung der Glasplatten zu erreichen, waren die Dimensionen derselben und die Mengen des Quecksilbers so gewählt, dass der Hg-Strahl, nachdem der Maximalwerth der Ablenkung erreicht war, noch kurze Zeit fließen musste. Zu den Versuchen wurden abwechselnd 1, 2 und 3 kg Hg angewendet; für jedes Quantum desselben ist die entsprechende Säulenhöhe in den Versuchsreihen angegeben, welche bei Beginn des Abfliessens vorhanden war und die gleichmässig mit dem Abfliessen abnahm. Diese Bedingung war bei allen Versuchen genau dieselbe und hatte auf den gesetzmässigen Gang der Resultate keinen Einfluss. Ich liess ferner unbeachtet, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Tröpfchen von der ersten Platte an die Glasplatte flogen, von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit welcher sie auf die erste Platte aufschlugen. Es blieb auch dieses Verhältniss bei gleicher Anordnung der Versuche dasselbe und war deshalb ebenfalls ohne Einfluss auf das Verhalten der Potentiale.

Das Ergebniss der Untersuchung lässt sich aus den Reihen 1—6 in folgenden Sätzen ausdrücken:

1. *Die electricischen Potentialwerthe, die durch Anprallen kleiner Quecksilberkugeln an Glasplatten erregt werden, sind den Drucken und Fallhöhen proportional, unter welchen die Strahlen herabfallen, deren Theilchen an die Glasplatten springen.*

2. *Die Potentialwerthe verhalten sich bei gleichen Drucken und gleichen Fallhöhen des Quecksilbers wie die Flächen der Ausflussöffnungen. Aus diesem Ergebniss folgt weiter, dass das Potential der Anzahl der Tropfenladungen proportional ist, die in gleichen Zeiten erfolgen.*

3. *Die Potentiale verhalten sich auch, unter sonst gleichen Umständen, wie die Grössen der bis zur Sättigung geladenen Glasplatten und zwischen abgeleiteten und nicht abgeleiteten Platten ist nur ein quantitativer Unterschied im Verlauf der Potentiale vorhanden.*

Setzt man für die Drucke (und Fallhöhen) die entsprechenden Geschwindigkeiten ein, so ergibt sich auch, dass die electricische Dichtigkeit der Kugeln nach dem Abprallen von der Glasplatte, dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional ist, mit welcher die Quecksilbertröpfchen an die Glasplatte sprangen.

Die Zahlenwerthe der vorliegenden Versuche waren in meinem Privatlaboratorium trotz vielfacher Wiederholungen nicht genauer zu bestimmen; es lassen jedoch die ersteren, die nur als brauchbare Verhältnisszahlen gelten sollen, einen gesetzmässigen Verlauf der electricischen Potentiale deutlich hervortreten, sodass eine Aehnlichkeit mit dem für Strömungsströme gefundene Gesetz anzunehmen ist, nach welchem die electricische Strömung den Quadraten der Geschwindigkeit (oder den Drucken) für die Fälle proportional ist, wenn die Strömung in weiten Röhren stattfindet.

Vergleicht man die mechanischen Vorgänge beider Experimente, welche einerseits durch strömende Flüssigkeit und andererseits durch das Anspringen von Tröpfchen die electricischen Erregungen erzeugen, so finden wir, dass bei der Strömung durch ein Rohr die Flüssigkeitstheilchen der äusseren Schicht, welche mit der Gefässwand in Berührung kommen, stets nur in molecularen Entfernungen von einem Partikelchen

des Rohres zu dem anderen an- und abgestossen werden, und obgleich die Vorgänge meines Versuches äusserlich sehr verschieden gegen jene Versuche zu sein scheinen, so besteht doch in beiden Fällen ein inniger Zusammenhang darin, dass auch bei meinen Versuchen die electricische Ladung durch das An- und Abstossen der Quecksilberpartikelchen stattfindet und dass dieser Theil des Vorganges nur versteckt in jenem der Strömung durch ein Rohr vorhanden ist. *Wenn wir noch beachten, dass die galvanische Kraft nur in molecularen Entfernungen die Ladungen erzeugt, so ergibt sich, dass bei zwei gegebenen electrisch-differenten Massen das Quantum der Electricität von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Partikelchen der einen Masse innerhalb der molecularen Entfernung gegen die der anderen Massen stossen und deshalb ist die electricische Ladung in der Grösse der Molecularbewegung zu suchen, die an den sich berührenden Grenzflächen beider Körper vorhanden ist.*

Aendert man die Versuchsanordnung so weit ab, dass die ganze Electricitätsmenge am Electrometer zur Erscheinung kommt, die der vollständigen Sättigung der Platten entspricht, so kann man vermittelst der Proportion:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

die electricische Capacität für jeden Theil oder für die Einheit der Fläche der angewendeten Platten bestimmen, wenn man mit P_1, P_2 die Potentiale in Volts, p_1, p_2 die Drucke, unter welchen das Hg ausströmt und mit m_1, m_2 die Grössen der Platten bezeichnet. Zur Feststellung absoluter Werthe wird es zweckmässiger sein, die Säulenhöhe für die Bestimmung des Druckes bei jeder Beobachtung eines Ausschlages constant zu erhalten.

Um die Relation zwischen dem Verhältniss der Drucke p_1, p_2 und dem der Plattengrössen m_1, m_2 zu erfüllen, ist es erforderlich, dass die Hg-Mengen hinreichend gross genug gewählt werden, um die in geeigneten Dimensionen angewendeten Platten bis zur Sättigung laden zu können, sodass sich stets die angewendeten Hg-Mengen wie die Grössen der Glasplatten verhalten.

Die vorliegenden Versuche mit an- und abspringenden Tröpfchen stellen einen einfachen, mechanischen Vorgang dar, Electricität ohne gleitende und ohne rollende Reibung zu erzeugen und liefern einen Beitrag dafür, dass das Quantum der Electricität von dem Grade der Geschwindigkeit abhängig ist, mit welcher die Partikelchen die Innigkeit der molecularen Berührung bewirken. Es geht diese Abhängigkeit auch schon aus dem Vorgange hervor, dass bei grösserer Geschwindigkeit des Falles die Kügelchen sich mit breiterer Fläche infolge des stärkeren Stosses anlegen und deshalb mehr Electricität binden, als bei schwächerem Stosse.

Dass es bei der sogenannten Reibungselectricität nicht auf Reibung, sondern auf innige Berührung der beiden Körper ankommt, ist eine Voraussetzung des Hrn. H. v. Helmholtz¹⁾, welche durch diese Versuche im vollen Umfange bestätigt wird.

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 337—382. 1879.

**9. Dielectricitätsconstanten flüssiger Körper
in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und
die Mossotti-Clausius'sche Formel; von
Alfred Franke.**

Ueber den vorliegenden Gegenstand sind erst kürzlich besonders von Hrn. Heerwagen¹⁾ sehr werthvolle Experimentaluntersuchungen veröffentlicht worden; ich darf daher wohl der Kürze wegen, was die sonstige Literaturübersicht anlangt, auf diese Arbeiten verweisen. Hr. Heerwagen hat die Dielectricitätsconstante des reinen Wassers nach seiner, einer grossen Genauigkeit fähigen Nullmethode in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur weiter verfolgt und hat gezeigt, dass die Mossotti-Clausius'sche Formel in weiteren Temperaturintervallen mit den Beobachtungen nicht in Uebereinstimmung ist, dass insbesondere das von ihr geforderte Maximum bei 4° nicht existiren kann. Ich habe mich zu der gleichen Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und die im Folgenden mitzutheilenden Beobachtungen sind bereits Mitte März d. J. abgeschlossen worden. Wenn auch meine Versuche, was die Gültigkeit obiger Formel *im allgemeinen* anlangt, dasselbe Resultat zeigen, wie die des Hrn. Heerwagen, so zeigt meine Temperaturcurve des Wassers doch erheblichere Abweichungen von der theoretischen Curve; es sei mir daher gestattet, meine Resultate kurz mitzuthemen.

Apparate.

Die Methode, nach welcher ich arbeitete, ist im wesentlichen die altbewährte, zuerst von den Hrn. Cohn und Arons²⁾ angegebene: Einem Flüssigkeitselectrometer *F* (Fig. 1), dessen eines Quadrantenpaar mittels Wechselströmen geladen werden kann, wird ein zweites Quadrantelectrometer *M* parallel geschaltet; die noch freien zweiten Quadrantenpaare beider Electrometer, sowie auch die Nadeln sind zur Erde (*E*) abgeleitet. Die Ladungspotentiale liefert die secundäre Rolle eines

1) F. Heerwagen, Wied. Ann. **48**. p. 35 und **49**. p. 272. 1893.

2) Cohn und Arons, Wied. Ann. **33**. p. 13. 1888.

Inductoriums I , deren anderer Pol ebenfalls mit der Erde verbunden ist. Um die Höhe des Potentials und die dadurch bedingten Ausschläge der Electrometer bei Luft und sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten bequem variiren zu können, habe ich in die Leitung vom Inductorium zum Electrometer F , welche ausserdem noch bei S einen Beetz'schen Schlüssel

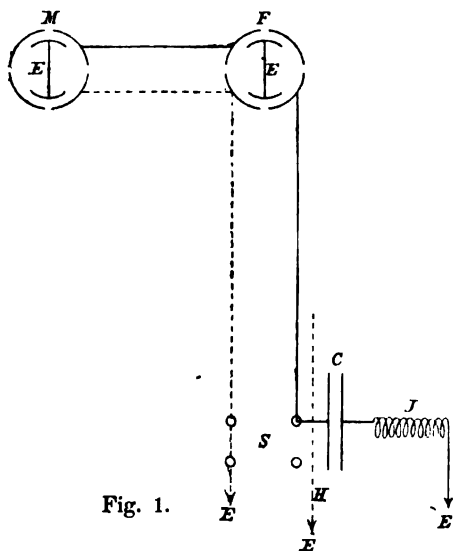


Fig. 1.

zum Wechseln der Quadrantenpaare enthält, einen Kohlrausch'schen Condensator C mit mikrometrisch verstellbaren Platten¹⁾ eingeschaltet: Schiebt man diese zusammen, so tritt das volle Potential des Inductoriums in Wirksamkeit, während bei auseinandergezogenen Platten nur ein von ihrer Distanz abhängiger Bruchtheil des Potentials zur Ladung der Quadranten verwendet

wird. Das Electrometer F hat Cylinderquadranten, und zwischen ihnen hängt an einem feinen Messingdraht von $6,2 \Omega$

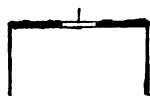


Fig. 2.

Widerstand die Spiegelfassung und an dieser mittels dünner Stäbchen die Nadel, deren Flügel auch aus ziemlich dickem Messingblech gefertigte Cylinderquadranten sind (Fig 2); eine Scheidevorrichtung lässt die Distanz der Flügel voneinander und daher auch von den Qua-

dranten etwas variiren. Ein starkwandiges Glasgefäß, von aussen mit einer zur Erde abgeleiteten Stanniolhülle umgeben, kann von unten mittels Bajonnettverschlusses angesetzt werden; nahe am Boden des Gefässes durchsetzt die Wandung desselben ein kleines Geissler'sches Thermometer mit Fünftelgradtheilung. Alle mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Metalltheile

1) A. Franke, Wied. Ann. **44**. p. 717. 1891.

sind sehr stark feuervergoldet. Da ferner bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden soll, ist das Ansatzgefäß mit einem Gummischlauch schlangenförmig umwunden, durch welchen warme oder abgekühlte Salzlösungen hindurchfließen können. Zu diesem Zwecke reichen die beiden Enden des Gummischlauches in mit der Flüssigkeit gefüllte Flaschen, welche, wie man leicht sieht, falls sie in verschiedener Höhe aufgestellt sind, nach dem Heberprincip einen continuirlichen Flüssigkeitsstrom durch den Schlauch senden können. Mittels eines verstellbaren Quetschhahns kann die Stärke desselben leicht regulirt werden. Diese Vorrichtung kann und soll nicht etwa den Zweck haben, die Flüssigkeit im Electrometer auf einer höheren oder tieferen Temperatur *dauernd* zu halten, sondern sie soll vielmehr nur dazu dienen, die Ausstrahlung nach aussen resp. die Aufnahme von Wärme aus der Umgebung etwas zu verzögern und so die Messungen zu ermöglichen, welche bei *rascherem* Ausgleich wegen der in der Flüssigkeit entstehenden Strömungen nicht durchführbar wären.

Das Mascart'sche Electrometer *M* habe ich nach den werthvollen Studien von Hrn. Hallwachs¹⁾ wegen der zu starken Nullpunktsänderungen in der Weise umgebaut, dass ich eine 30 cm hohe Suspension aus sehr dünnem Silberdraht von der Directionskraft $0,31 \text{ cm}^2 \text{ gr sec}^{-2}$ einführte, welche die Nadel in der Minimumlage der Empfindlichkeit schwebend erhielt und die Nullpunktsänderungen selbst bei stundenlangen Messungsreihen fast vollständig ausschloss.

Als Unterbrecher für den von drei Accumulatoren gelieferten primären Strom benutzte ich nach längerem Probiren mit Stimmgabeln schliesslich mit bestem Erfolg das eine Rad eines Buff'schen Disjunctors, auf welchem ich eine Bürste aus sehr feinen Kupferdrähten federnd und fast vollkommen funkenlos schleifen liess; die Ableitung des Stromes konnte ungestört durch die Axe geschehen. Das Rad wurde getrieben durch eine ebenfalls von drei Accumulatoren gespeiste Hefner-Alteneck'sche Maschine, welche bei mässiger Geschwindigkeit sehr regelmässig die Unterbrechungen besorgte.

Condensator *C* und Inductorium *I* waren vom Beobachter

1) Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886.

am Schlüssel S durch eine zur Erde abgeleitete Stanniolwand H getrennt.

Die oft wiederholten Calibrirungen der Electrometer wurden stets in der Weise durchgeführt, dass von einem Stromkreise aus einer Accumulatorenatterie und grossen Widerständen bis $18\,000\ \Omega$ zu den Electrometern abgezweigt wurde. Die Nadeln wurden theils mittels einer Wasserbatterie von 200 Elementen, theils mit einer Electrisirmaschine auf ein hohes Potential geladen; und es zeigte sich bei einem Scalenabstand von 3 m resp. 3,10 m die Proportionalität immer so nahe erfüllt, dass die Correctionen zumal bei der Genauigkeitsgrenze der Versuche nicht von Belang waren.

Bezeichnen wir nun die Ausschläge der Electrometer F und M , wenn zunächst Luft sich in beiden befindet, mit F_0 und M_0 , und die Ausschläge, wenn wir in F eine Flüssigkeit von der Dielectricitätsconstante K einfüllen, mit F_f und M_f , so ist

$$K = \frac{\frac{F_f}{M_f}}{\frac{F_0}{M_0}}.$$

Versuche.

Die erste Flüssigkeit, welche ich untersuchte, war destillirtes Wasser von $\lambda_{20} = 6,7 \cdot 10^{-10}$ Hg-Einheiten. Von den Schwierigkeiten, welche bei Flüssigkeiten auftreten und die auch Hr. Heerwagen kürzlich ausführlich discutirt hat, habe ich zu Anfang meiner Messungen viel zu leiden gehabt. Damals besass der Apparat F noch nicht die gute Feuervergoldung, und die Folge davon war, dass sich gleich nach Einfüllung des Wassers dasselbe sehr rasch verschlechterte, die Bestimmung der Dielectricitätsconstanten wurde fehlerhaft. Es bewirkte dies z. B. zufälligerweise, dass, als ich Wasser von 0° ins Electrometer einfüllte und es sich von selbst allmählich erwärmen liess, bei etwa 4° ein deutliches, viel steileres Maximum der Dielectricitätsconstante, als es etwa die Mossotti-Clausius'sche Theorie fordern würde, hervortrat. Es kann kein Zweifel sein, was auch Hrn. Heerwagen's Ansicht ist, dass die Aufnahme leitender Theilchen hieran Schuld trägt: diese geschieht zuerst sehr schnell, bis die Grenze erreicht ist,

von welcher an die Diffusion allmählich wieder mehr Homogenität in der Flüssigkeit schafft. Die spätere Feuervergoldung bildete schon an und für sich einen grösseren Schutz gegen derartige Fehlerquellen; ich verfuhr aber dann noch so, dass ich den Quadranten längere Zeit vorher ein Vorbad gab und später auch durch öfteres Abnehmen und Umrühren der Flüssigkeit dieselbe so homogen als möglich machte.

Es kam mir hierbei die grosse Stabilität des Electrometers F sehr zu statten; der Nullpunkt desselben änderte sich nämlich durch das Abnehmen und Wiederansetzen des Gefässes kaum merklich, ein Umstand, den ich der ziemlich compacten Construction der Nadel zuschreibe: Nadeln aus sehr leichtem Metalle werden offenbar vom Auftrieb, den sie in der Flüssigkeit erleiden, in viel höherem Maasse in ihrer Lage beeinflusst, als etwas schwerere; und es ist von grosser Wichtigkeit, dass solche Lagenänderungen so wenig als möglich auftreten.

Die Beobachtungen wurden nun in der Weise durchgeführt, dass das Verhältniss M_0/F_0 zunächst aus einer grösseren Anzahl von Messungen durch Mittelbildung möglichst genau festgestellt wurde. Die Grössen der Ausschläge wurden immer aus Schwingungsbeobachtungen und dem vorher genau bestimmten Dämpfungsverhältnisse ermittelt. Beim Mascart'schen Electrometer betrug dasselbe constant 1,15; beim Electrometer F war in Luft die Dämpfung beinahe gleich 0 und es genügte vollkommen, aus drei Umkehrpunkten die Ruhelage durch Mittelbildung abzuleiten. Wurde nun Wasser in F eingefüllt, so nahm die Dämpfung der Nadel natürlich einen grösseren Werth an und war ausserdem ähnlich der inneren Reibung mit der Temperatur veränderlich. Es wurden daher zunächst in Beobachtungsreihen von Grad zu Grad die Dämpfungen bestimmt, wobei auch möglichst die Grössen der Amplituden innegehalten wurden, aus denen die späteren Ruhelagen bei den Versuchen selbst zu berechnen waren. Bei Wasser änderte sich das Dämpfungsverhältniss von 2,54 bei 2° auf 1,62 bei 27° . Man ist durch die Schwingungsbeobachtungen in der Lage, in derselben Zeit mehr Beobachtungen durchführen zu können, was bei Temperaturabhängigkeitsmessungen besonders ins Gewicht fällt. Die Beobachtung geschieht so, dass ich

jetzt am Schlüssel öffne und somit je ein Quadrantenpaar lade: die Nadeln entfernen sich aus der Ruhelage, inzwischen lese ich rasch am Thermometer mit der Lupe die Temperatur T ab; darauf werden je zwei Umkehrpunkte der Nadeln beobachtet. Sodann commutire ich, die Nadeln schwingen nach der anderen Seite hinaus, es erfolgt wieder Temperaturablesung und Notirung je zweier Umkehrpunkte. Die so erhaltenen Doppelausschläge sind F_f und M_f . Es ist dabei vorausgesetzt, dass das Ladungspotential während einer solchen Messung constant bleibt: die Zahlen werden selbst am besten Aufschluss geben, dass diese Bedingung, soweit es nöthig erscheint, erfüllt ist.

$$F_0/M_0 = 10,46.$$

T	F_f/M_f	K	T	F_f/M_f	K
2,3°	633,8/73,1 = 8,67	90,68	6,8°	462,9/55,7 = 8,31	86,29
2,5°	629,7/72,5 = 8,68		7,0°	454,8/54,9 = 8,28	
2,6°	622,8/71,8 = 8,67		7,2°	446,2/54,1 = 8,25	
2,7°	617,7/71,2 = 8,67		7,5°	436,3/53,6 = 8,14	
2,8°	610,6/70,4 = 8,67		7,7°	433,0/52,5 = 8,25	
2,9°	601,9/69,4 = 8,67		8,0°	431,7/51,8 = 8,33	
	Mittel = 8,67		8,2°	420,5/51,6 = 8,15	
3,0°	590,6/67,7 = 8,72		8,4°	414,1/50,3 = 8,23	
3,1°	574,1/66,4 = 8,65		8,6°	410,4/49,1 = 8,36	
3,2°	558,9/65,0 = 8,59		8,8°	403,3/48,4 = 8,33	
3,3°	552,0/64,1 = 8,66		9°	402,2/48,4 = 8,31	
3,4°	544,3/63,2 = 8,61			Mittel = 8,25	
3,5°	536,5/62,9 = 8,53		9,2°	400,2/48,7 = 8,22	85,35
3,6°	528,1/62,0 = 8,52		9,4°	397,1/48,5 = 8,19	
3,6°	518,7/60,6 = 8,56		9,5°	394,6/47,8 = 8,26	
3,7°	511,0/59,7 = 8,56		9,6°	386,8/47,0 = 8,23	
3,8°	505,6/59,1 = 8,56		9,8°	381,8/47,0 = 8,12	
3,9°	497,2/58,4 = 8,51		10°	376,4/46,2 = 8,15	
	Mittel = 8,59		10,3°	464,5/57,2 = 8,12	
4,0°	490,6/57,6 = 8,52	89,85	10,5°	461,8/57,1 = 8,09	
4,1°	482,2/56,7 = 8,51			Mittel = 8,16	
4,3°	477,4/56,4 = 8,46		10,8°	639,2/78,2 = 8,17	
4,6°	474,5/56,4 = 8,41		11,0°	594,4/74,5 = 7,98	
4,9°	473,4/56,3 = 8,41		11,2°	589,0/74,2 = 7,94	
	Mittel = 8,46		11,3°	589,3/73,0 = 8,06	
5,1°	469,9/55,6 = 8,45		11,5°	577,0/71,6 = 8,06	
5,3°	468,4/55,9 = 8,41		11,6°	572,1/70,5 = 8,11	
5,5°	467,7/55,9 = 8,37		11,7°	566,3/69,9 = 8,11	
5,7°	464,8/55,6 = 8,33		11,8°	554,6/69,3 = 8,01	
5,9°	460,6/55,3 = 8,33			Mittel = 8,06	
6,2°	454,1/54,7 = 8,31		12,1°	631,7/79,6 = 7,97	84,31
	Mittel = 8,37		12,2°	633,6/78,9 = 8,03	
		87,55			

T	F_f/M_f	K	T	F_f/M_f	K
12,4°	631,6/78,4 = 8,06	83,47	19,2°	605,7/79,4 = 7,63	80,12
12,5°	628,0/78,5 = 7,99		19,2°	604,1/79,2 = 7,63	
12,6°	626,9/78,3 = 8,00		20,1°	577,3/75,2 = 7,68	
12,7°	623,4/78,0 = 7,99		20,3°	570,3/74,2 = 7,69	
12,8°	616,4/77,8 = 7,92		20,7°	548,5/71,4 = 7,68	
	Mittel = 7,98		20,9°	541,9/70,6 = 7,67	
				Mittel = 7,66	
13,9°	608,8/76,7 = 7,94		24,7°	586,0/77,3 = 7,58	
14,1°	596,6/75,9 = 7,86		24,6°	585,7/76,4 = 7,67	
14,2°	600,4/76,3 = 7,87		24,6°	582,3/76,4 = 7,62	
14,3°	599,0/75,3 = 7,96	82,63	24,5°	581,6/77,3 = 7,52	79,39
14,4°	586,1/73,6 = 7,96		24,4°	580,2/77,1 = 7,53	
14,4°	575,1/72,5 = 7,91		24,4°	576,3/76,5 = 7,53	
14,5°	571,3/72,1 = 7,92		24,4°	578,0/76,4 = 7,57	
14,6°	578,0/72,9 = 7,87		24,3°	554,9/74,3 = 7,46	
14,7°	573,6/73,1 = 7,85		24,3°	556,7/74,2 = 7,50	
14,8°	572,3/72,1 = 7,94		24,2°	560,5/74,5 = 7,52	
14,8°	566,7/71,8 = 7,89		24,2°	556,5/73,9 = 7,53	
14,9°	569,5/71,3 = 7,91		24,2°	559,7/72,8 = 7,69	
15,0°	561,3/71,1 = 7,90		24,1°	566,3/73,5 = 7,71	
	Mittel = 7,90	81,90	22,6°	577,7/75,3 = 7,67	78,87
15,9°	552,2/70,7 = 7,81		22,5°	578,4/75,6 = 7,66	
16,1°	549,1/70,5 = 7,79		22,5°	575,5/75,1 = 7,66	
16,5°	691,6/87,7 = 7,89			Mittel = 7,59	
16,6°	698,6/88,7 = 7,88		25,7°	587,7/77,5 = 7,58	
16,6°	687,6/87,9 = 7,82		25,6°	595,0/78,3 = 7,61	
16,7°	683,7/87,6 = 7,80		25,5°	598,0/79,4 = 7,54	
	Mittel = 7,83		25,4°	601,3/79,2 = 7,59	
18,0°	702,8/90,9 = 7,73		25,3°	599,2/79,2 = 7,57	
18,2°	697,1/90,0 = 7,74		25,1°	583,0/78,0 = 7,48	
18,3°	690,4/89,3 = 7,73	81,06	25,0°	579,0/77,8 = 7,44	
18,8°	649,0/83,3 = 7,80		24,8°	585,0/77,7 = 7,53	
18,9°	640,6/82,9 = 7,73			Mittel = 7,54	
	Mittel = 7,75				

Aus der vorstehenden Tabelle erkennen wir Folgendes: Je mehr sich das Wasser im Electrometer von 2°—10° erwärmt, desto kleiner werden die Ausschläge beider Electrometer, solange das Ladungspotential keine absichtliche Aenderung erfährt. Der Grund hierfür liegt einmal darin, dass die Leitungsfähigkeit des Wassers mit der Temperatur wächst, also der Ausgleich durchs Wasser den Betrag des Potentials an den Quadranten vermindert; ausserdem aber lässt die electromotorische Kraft der Accumulatoren, besonders wenn dieselben erst frisch geladen sind, während der stundenlangen Beobachtungen etwas nach, da ja das Inductorium unablässig im Gange bleibt; und es muss so von selbst eine Verminderung

des Ladungspotentials eintreten. Dass Polarisation nicht Schuld hieran trägt, zeigt der umgekehrte Verlauf der Ausschläge bei sich nach abwärts bewegenden Temperaturen, nur dass hier das Abnehmen des Primärstromes dem Einflusse der Leitungsfähigkeitsänderung entgegenwirkt; ausserdem bürgt wohl auch der analoge Gang der Ausschläge M_1 gegen einen schädlichen Einfluss von dieser Seite. Oberhalb 26° lässt sich die Beobachtung schwer durchführen wegen der Wasserdämpfe, die sich an Spiegel und Glasfenster condensiren und beim Aufsteigen aus der Flüssigkeit Schwankungen der Suspension veranlassen. Den besten Ueberblick über die Resultate wird man aus der beigegebenen Curve gewinnen (Fig. 3). Der Werth von K bei 20° , der sich auf 80,12 ergibt, stimmt mit dem des Hrn. Heerwagen ziemlich überein. Die mittels dieses Werthes zum Vergleiche aus der Mossotti-Clausius'schen Formel in bekannter Weise berechneten Werthe sind durch Kreuze gekennzeichnet. Man wird die Abweichungen klar übersehen; diese Formel scheint nur innerhalb weniger Grade als empirische verwendbar zu sein.

Die Resultate des Hrn. Heerwagen¹⁾ unterscheiden sich dadurch von den meinigen, dass jene einen nahezu linearen Verlauf von $20,7^\circ$ — $4,7^\circ$ zeigen. Hr. Heerwagen spricht seine Ueberraschung über dieses Ergebniss aus, indem die optischen Messungen von Lorenz und auch von Jamin dem Brechungsindex des Wassers ein Maximum in der Nähe von 0° zuertheilen. Meine Curve zeigt nun merkwürdigerweise sogar eine geringe Convexität gegen die Temperaturaxe; von einem Maximum bei 4° kann jedenfalls nicht die Rede sein. Vielleicht — es ist das natürlich bisher kaum mehr als Vermuthung — spielt der Schmelzpunkt selbst hierbei eine Rolle. In Uebereinstimmung hiermit wären auch die Beobachtungen von Cassie²⁾, welcher für die Dielectricitätsconstanten einer Reihe fester Körper einen positiven, dagegen für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten einen negativen Temperaturcoefficienten feststellte, was auch auf ein Maximum in der Nähe des Schmelzpunktes hinweisen würde.

1) F. Heerwagen, l. c. p. 279.

2) W. Cassie, Phil. Trans. 1890. p. 1.

Ich habe vielfach nach Gründen gesucht, um die Abweichungen meiner Werthe von denen des Hrn. Heerwagen zu erklären; ich will noch bemerken, dass ich besonders bei tiefen Temperaturen eine sehr grosse Anzahl von Beobachtungsreihen durchgeführt habe, alle mit wesentlich dem gleichen Resultate. Der entgegengesetzte Gang von 20° abwärts, den ich leider aus Mangel an einem kalten Raum nicht durchführen konnte, würde

freilich obige Versuche noch wesentlich ergänzen. Von wirklicher Polarisation habe ich bei einer Stromwechselzahl von etwa 40 pro Secunde direct nichts wahrnehmen können; wesentlich höher zu gehen, liess leider die entschieden notwendige Constanz der Ausschläge nicht zu. Die Schwierigkeiten sind freilich so mannichfacher Art, dass jeder einzelne Punkt, wie etwa die gleichsam „latente“ Polarisation, wie sie Hr.

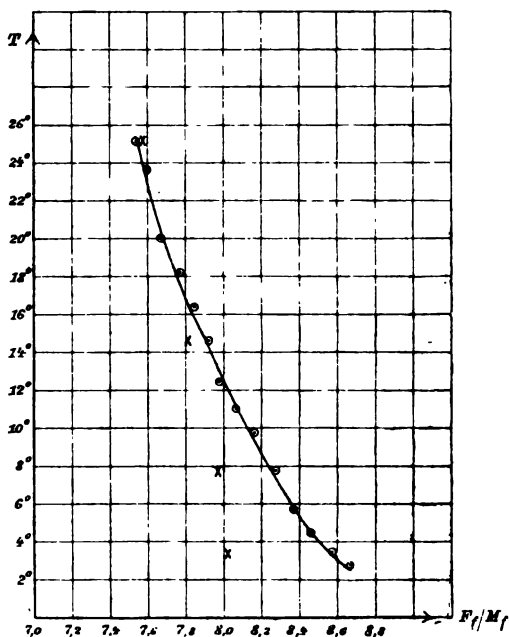


Fig. 3.

Heerwagen in Rechnung zieht, bei continuirlichen Versuchsreihen eine besondere genaue Untersuchung erheischen würde; ob Correctionen dieser Art die obige Curve *wesentlich* beeinflussen könnten, erscheint zwar zweifelhaft; ich gedenke aber doch noch gelegentlich darauf zurückzukommen. Was die Genauigkeit der angewandten Methode anlangt, so dürfte dieselbe schwerlich noch zu erhöhen möglich sein. In diesem Punkte muss sicherlich der neuen eleganten Nullmethode des Hrn. Heerwagen der Vorzug eingeräumt werden. Vielleicht ist indessen wenigstens ein Theil der bestehenden Differenzen

auf die verschiedenen Wassersorten zurückzuführen. Eine Variirung der Versuche auch nach dieser Richtung muss jedenfalls als wünschenswerth erscheinen.

Ich will nun noch kurz die Messungen von Dielectricitätsconstanten zweier Fettsäuren erwähnen. Was zunächst die *Essigsäure* von 99,3 Proc., vom specifischen Gewichte 1,051, anlangt, so zeigt dieselbe eine Dielectricitätsconstante $K = 9,7$ bei 18° ; sie gehört also auch in die Reihe der Substanzen, wo die schon so oft discutierte Beziehung $K = n^2$ gar nicht erfüllt zu sein scheint, sobald man fälschlicherweise¹⁾ aus optischen Brechungsindices n extrapoliren will. Bei der Untersuchung der Fettsäuren häufen sich die oben erwähnten Schwierigkeiten wegen Verunreinigung der Flüssigkeit ganz bedeutend infolge ihrer stark ätzenden Eigenschaften; die Bildung von Spuren fettsaurer Salze ist kaum vermeidlich und ihr Einfluss schwer zu eliminiren. Ich möchte auch aus diesem Grunde meinen Beobachtungen, die bei der Essigsäure ebenfalls einen Einfluss des Schmelzpunktes (des Eisessigs bei 17°) anzudeuten schienen und die freilich die oben als möglich hingestellten Beziehungen beim Wasser bestätigen würden, vorerst durchaus noch nicht als beweiskräftig hinstellen.

Verdünn't man die Essigsäure bis auf 95 Proc., so wächst die Dielectricitätsconstante auf etwa das Dreifache. — Ferner zeigt die normale *Buttersäure* (frei von Essig- und Capronsäure), vom specifischen Gewichte 0,959, eine Dielectricitätsconstante $D = 3,0$ bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieses Resultat habe ich noch mittels Capacitätsmessung nach der Lecher'schen Nullmethode²⁾ mit Ruhmkorff-Schwingungen geprüft. Ich habe die Methode in der Weise variirt, um die Dickenmessungen der dielectrischen Schichten zu vermeiden, dass ich den Glaskasten vorher mit einer leicht verdampfenden Flüssigkeit von gut bestimmbarer Dielectricitätsconstante (Schwefelkohlenstoff) gleichsam aiche.

Die Formel

$$D = \frac{D'}{D' - \frac{\delta - \delta_1}{\delta - \delta_1} (D' - 1)},$$

1) Vgl. H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 256. 1892.

2) E. Lecher, Wied. Ann. 42. p. 149. 1891.

worin D' diese bekannte Dielectricitätsconstante (Schwefelkohlenstoff, mit Flüssigkeitselectrometer bestimmt: $D' = 2,63$) δ , δ_1' , δ_1 die Plattendistanzen des compensirenden Mikrometercondensators bedeuten, je nachdem sich Luft, Schwefelkohlenstoff oder Buttersäure im Glaskasten befinden, gibt dann leicht die gesuchte Constante. Die Messungen, über deren nähere Ausführung ich auf meine Dissertation verweise, ergaben ein, mit dem obigen aus Kraftmessungen gewonnenen Werthe 3,0, übereinstimmendes Resultat.

München, Physik. Institut der Univ., Ende Juni 1893.

10. *Versuche über die
Interferenz electricischer Wellen in der Luft; von
Ignaz Klemenčič und Paul Czermak.*

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, 101, Abth. II a. Juli 1892, im Auszug mitgeth. von d. Hrn. Verf.)

(Aus d. physik. Institute d. k. k. Universität in Graz.)

Im Nachfolgenden werden einige Messungen beschrieben, welche sich auf die Beschaffenheit kurzer electricischer Wellen in der Luft beziehen. Als Erreger diente ein primärer Leiter, welcher nach den von Hertz in seiner Abhandlung „Ueber Strahlen electricischer Kraft“ gemachten Angaben verfertigt war. Zur Verstärkung des Effectes dienten zwei Hertz'sche Hohlspiegel. Für die genannte Erregerform bestimmte schon Hertz eine Wellenlänge von 66 cm, wobei er sich eines geradlinigen secundären Leiters oder Resonators bediente. Aus den bekannten Versuchen von Sarasin und de la Rive geht jedoch hervor, dass die beobachtete Wellenlänge vornehmlich von der Beschaffenheit des Resonators abhängt; es entsteht daher die Frage, wie gross die wirkliche Länge der Erregerwellen in diesem Falle ist und wie weit deren Bestimmung von der Form, resp. Grösse des Resonators beeinflusst wird.

Die Wellenlänge bildet ja gewissermaassen eine Constante dieses vielgebrauchten Hertz'schen Apparates und eine abermalige Bestimmung derselben dürfte, wie gesagt, nach der Entdeckung der sogenannten multiplen Resonanz nicht ohne Interesse sein; dann aber ist auch eine quantitative Ausmessung der Vorgänge, wie sie der hier eingeschlagene Weg darbietet, nicht ohne Werth. Diese gestattet uns, einiges über die Dämpfung der Erregerwellen und über den Einfluss der Funkenstrecke auszusagen. Die Methode, welche hier zur Untersuchung der Wellen eingeschlagen wurde, war die der Interferenz zweier vom selben Erreger ausgehender Wellen, ein Verfahren, welches bekanntlich schon Hertz benutzt hat. In unserem Falle waren jedoch zwei metallische Planspiegel in

Benutzung. Die vom Erreger ausgehende electricische Welle wurde zum Theil an einem, zum Theil am anderen Spiegel reflectirt und schliesslich wurden beide Theile in der Brennpunktlinie eines Secundärhohlspiegels zur Interferenz gebracht. Durch die gegenseitige Stellung der beiden Planspiegel kann den interferirenden Wellen ein beliebiger Gangunterschied ertheilt werden. Diese Beobachtungsmethode erinnert an den Fresnel'schen Spiegelversuch; die Idee zu derselben rührt von unserem hochverehrten Lehrer Prof. Boltzmann her, der schon vor ungefähr zwei Jahren einige qualitative Interferenzversuche mit zwei Spiegeln gemacht hat.

Die Resonatoren ¹⁾, welche hier in Verwendung kamen, waren ausschliesslich in der schon (Wied. Ann. 45. p. 78) beschriebenen Weise verfertigt und hatten eine Breite von 5 cm. Die Länge derselben war die einzige Grösse, welche in verschiedenen Fällen variiert wurde.

Die Untersuchungsmethode mit dem Thermoelement hat sich gut bewährt; ihre Empfindlichkeit war auch bei einer Entfernung von 7 m zwischen den Plan- und Hohlspiegeln ausreichend. Wollte man die Genauigkeit der Messungen über die hier erreichte Grenze treiben, dann müsste man in erster Linie grössere Experimentirräume zur Verfügung haben, um den Einfluss der Zimmerwände und der daran befestigten Leiter zu eliminieren; dann könnte man auch die Empfindlichkeit des Thermoelementes steigern, was leicht durchzuführen wäre. ²⁾

Die Resultate der Untersuchung sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Jeder Resonatorlänge entspricht eine eigene Interferenz-

1) Obwohl bei den hier gebrauchten Secundärinductoren die Resonanz weniger mitspricht, wie bei den kreisförmigen, so wollen wir doch fortan den Ausdruck „Resonator“ brauchen, weil er in der letzteren Zeit allgemein üblich geworden ist.

2) Hier wurde für die Thermoelemente die Combination Platin-Patentnickel verwendet, welche eine thermoelectricische Kraft von 29 Mikrovolt pro 1° hat. Patentnickel-Eisen hat eine solche von 43 Mikrovolt und Constantan-Eisen sogar 51 Mikrovolt. Constantan ist bekanntlich eine neu eingeführte KupfERNickellegirung (40 Proc. Ni. 60 Proc. Cu). Sie ändert ihren Widerstand mit der Temperatur beinahe gar nicht. (Zu beziehen bei Basse & Selve in Altena, Westphalen).

curve; doch bekommt man nur innerhalb gewisser Grenzen der Resonatorlängen Curven mit deutlich ausgeprägtem wellenförmigem Charakter, bei denen man von einer Wellenlänge sprechen kann. Diese Grenzen sind 90 und 40 cm (beide Resonatorhälften zusammengenommen); aus den innerhalb dieser Grenzen liegenden Interferenzcurven ergeben sich Wellenlängen von 70—40 cm, und zwar entspricht der grösseren Resonatorlänge auch die grössere Wellenlänge.

Bestimmt man die Intensität des Mitschwingens bei verschiedenen Resonatorlängen, so ergibt sich ein Maximum bei einer Resonatorlänge von 54 cm; die entsprechende Interferenzcurve besitzt eine Wellenlänge von 51,2 cm, welche als die den Erregerstrahlen eigenthümliche Wellenlänge anzusehen ist. Der Fehler dieser Bestimmung dürfte 5 Proc. nicht übersteigen.

2. Als obere Grenze für das logarithmische Decrement wurde bei einer Funkenstrecke von 3,3 mm der Werth 0,39 gefunden; verschiedene Umstände sprechen dafür, dass dasselbe kleiner ist, als die angegebene Zahl, sodass die Beobachtungen in diesem Falle mit denen von Bjerknes (Wied. Ann. 44. p. 74) recht gut harmoniren.

3. Die Grösse der Funkenstrecke des Primärerregers hat keinen Einfluss auf die Wellenlänge, wohl aber auf die Dämpfung, welche mit ihr wächst. Auch diese letzte Thatsache hat bekanntlich schon Bjerknes (l. c.) aus seinen Messungen abgeleitet.

Die Versuchsanordnung

Das Wesen der ganzen Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Zwei Hertz'sche Hohlspiegel Σ_1 und Σ_2 (Höhe 2, Breite der Oeffnung 1,2, Tiefe 0,7 m) sind nebeneinander so aufgestellt, dass sich ihre Axen in einem Punkte r schneiden. In dem einen Spiegel Σ_1 befindet sich der Erreger ¹⁾ P , welcher

1) Hertz beschreibt in seiner Abhandlung „Ueber Strahlen electricischer Kraft“ den Erreger wie folgt: Man denke sich einen cylindrischen Körper von 3 cm Durchmesser und 26 cm Länge. in der Mitte seiner Länge unterbrochen durch eine Funkenstrecke, deren Pole beiderseits durch Kugelflächen von 2 cm Radius gebildet werden. (Untersuchungen über die Ausbreitung der electricischen Kraft, p. 184.) Die Dimensionen des hier verwendeten Erregers sind resp. 3,3, 27 und 2,2 cm.

seiner Form und seinen Dimensionen nach mit dem von Hertz benutzten nahezu übereinstimmte und ein Standardresonator S , welcher einen Vergleich der Beobachtungen bei verschiedener Wirksamkeit der Erregerfunken möglich machte. Die Enden dieses Resonators waren mit einem Hartmann-Wiedemann'schen Galvanometer verbunden. Das Inductorium R wurde von drei Accumulatoren betrieben; der Interruptor machte ungefähr 23 Unterbrechungen in der Secunde.

Im Hohlspiegel Σ_2 ist der Resonator J aufgestellt, der zur Beobachtung der Interferenz diente.¹⁾ Der mittlere Theil blieb meistens bei allen Beobachtungen derselbe und nur die Länge wurde durch Anlöthen von 5 cm breiten Streifen aus Messingblech oder durch Abschneiden derselben passend variirt. Die Enden des im Resonator J befindlichen Thermo-

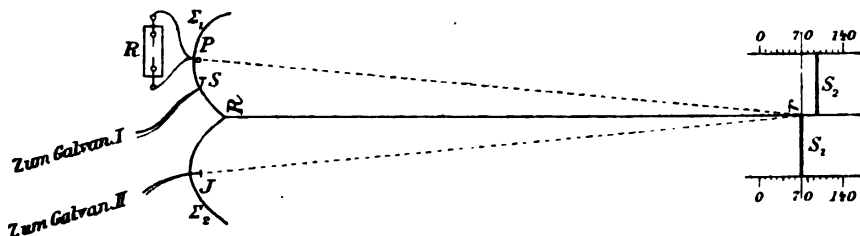


Fig. 1.

elementes waren mit einem Thomson-Carpentier-Galvanometer verbunden.

Die beiden Spiegel stossen bei R zusammen. Die Linie Rr soll die Mittellinie heissen. Parallel zu der Mittellinie und zu beiden Seiten derselben war am Fussboden eine auf Pappendeckel gezeichnete Scala (Abstand zweier Striche = 2 cm) so

1) In einigen früheren Fällen („Ueber die Untersuchung electrischer Schwingungen mit Thermoelementen“, diese Sitzungsber. 99. 1890, und „Ueber die Reflexion von Strahlen electrischer Kraft an Schwefel- und Metallplatten“, diese Sitzungsber., 100. 1891) waren beide Resonatoren mit demselben Galvanometer verbunden, und es wurde nacheinander die Summe und Differenz des Effectes beobachtet. Da sich die Wirksamkeit der Funken oft rasch ändert, so ist es besser, jeden Resonator mit einem eigenen Galvanometer zu verbinden und gleichzeitig abzulesen. Dies erfordert allerdings zwei Beobachter; die Genauigkeit wird jedoch wesentlich erhöht.

befestigt, dass die Verbindungslinie der beiden 70 Striche der Theilung mit einer durch r gelegten zur Mittellinie senkrechten Geraden zusammenfiel. Längs dieser Scala konnten zwei Planspiegel verschoben werden; waren beide auf denselben Scalentheil eingestellt, so stiessen die einander zugekehrten Seiten nahezu in einer durch die Mittellinie gelegten Verticale zusammen. Behufs leichterer Verschiebbarkeit der Spiegel waren die Füsse ihres Holzgestelles mit Rollen versehen.

Es kamen zwei Spiegelpaare von verschiedener Dimension zur Verwendung.

1. Kleines Spiegelpaar. Jeder Spiegel war verfertigt aus einer mit Stanniol überzogenen Glasplatte, die von einem Holzgestell getragen wurde. Höhe 1,3, Breite 0,7 m bei jedem Spiegel.

2. Grosses Spiegelpaar. Ebenes, dünnes Zinkblech mit passendem Holzgestell. Höhe 2, Breite 1 m bei jedem Spiegel.

Das Gestell war bei beiden Spiegelpaaren so construirt, dass ihre Mitte dieselbe Höhe hatte wie die Mitte der Hohlspiegel.

Die electrischen Wellen, welche bei Erregung der Funken von P ausgehen, werden an den Planspiegeln reflectirt und gelangen, je nach der gegenseitigen Stellung dieser letzteren, im Hohlspiegel Σ_2 mit einem Gangunterschiede an und interferiren dort in ihrer Wirkung auf den Resonator J . Bei den Versuchen wurde stets der eine Planspiegel beim Theilstrich 70 belassen, und der andere längs der Scala verschoben und der Ausschlag am Thomson-Carpentier-Galvanometer bei verschiedenen Stellungen des beweglichen Spiegels beobachtet. Man findet, dass die Ausschläge bald grösser, bald kleiner sind, je nach dem Gangunterschiede der interferirenden Strahlen. Die Beobachtungen, graphisch dargestellt, liefern eine Curve, welche mehrere Wellenlängen umfasst.

Die Erregung der Funken dauerte in jedem Falle gerade so wie bei früheren, von einem von uns beschriebenen Versuchen ¹⁾ 10 Sec. lang und konnte vom Beobachtungsstuhle aus bewirkt werden. Die Notirung der Ausschläge geschah ebenfalls in der gleichen Weise wie bei früheren Messungen.

1) Klemenčič, Wien. Sitzungsber. 99. 1890 und 100. 1891.

Zur Theorie der Versuche.

Wir nehmen an, dass die vom Erreger ausgehende Schwingung eine gedämpfte Sinusschwingung von der Form

$$y = A e^{-at} \sin at$$

ist. Wir wollen ferner annehmen, dass wir es mit einem aus dem Primärhohlspiegel austretenden Parallelstrahl zu thun haben und dass die Verschiebungen des einen Planspiegels gegen den anderen, parallel zur Mittellinie, im Verhältnisse zur Entfernung Pr resp. Jr klein sind. Die zwei letzten Annahmen sind in Wirklichkeit nicht vollkommen erfüllt; ein Umstand, der sich insbesondere bei der Berechnung des logarithmischen Decrements bemerkbar macht.

Unter obigen Umständen fällt die Erregerwelle zu gleichen Theilen auf die beiden Planspiegel, und die beiden Theile interferiren dann in der Brennpunktlinie des Secundärhohlspiegels Σ_2 . Ist der bewegliche Planspiegel gegen den fixen um z cm nach rückwärts verschoben und bezeichne ich mit x den Gangunterschied der beiden Strahlen, ferner mit v ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit und mit λ deren Wellenlänge und beachte ich, dass es sich bei der Interferenz nur um die relative Phasenverschiebung handelt, so kann ich mir den Interferenzeffect durch das Zusammenwirken der beiden Schwingungen

$$(1a) \quad y_1 = A e^{-\frac{\gamma t}{T}} \sin \frac{2\pi t}{T}$$

und

$$(1b) \quad y_2 = A e^{-\frac{\gamma}{T} \left(t + \frac{x}{v} \right)} \sin \frac{2\pi}{T} \left(t + \frac{x}{v} \right)$$

entstanden denken. γ und T bedeuten resp. das log. Decr. und die Schwingungsdauer. Die resultirende Bewegung lässt sich in bekannter Weise darstellen durch die Gleichung

$$(2) \quad y = A C e^{-\frac{\gamma t}{T}} \sin \left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi \right),$$

wo

$$C^2 = 1 + e^{-\frac{2x}{\lambda} \gamma} + 2 e^{-\frac{x}{\lambda} \gamma} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{e^{-\frac{x}{\lambda} \gamma} \sin \frac{2\pi x}{\lambda}}{1 + e^{-\frac{x}{\lambda} \gamma} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}}$$

Für unseren Resonator ist jedoch diese resultirende Bewegung nicht allein maassgebend. Sobald die beiden Planspiegel gegeneinander verschoben sind, trifft der eine Theil der Welle früher beim Resonator ein, als der andere; zunächst wirkt also auf den Resonator nur die eine Schwingungsbewegung ein; dann erst tritt die Interferenzwirkung auf. Wenn wir noch beachten, dass wir eine Wärmewirkung beobachten, und dass diese proportional ist dem Quadrate von y , so können wir die beobachtete Interferenzcurve als das Resultat folgender Vorgänge betrachten. Vom Beginne der Zeitzählung bis $t = x/v$ wirkt nur ein Strahl; diese Schwingungsbewegung ist dargestellt durch die Gleichung (1a). Von $t = x/v$ bis $t = \infty$ wirkt aber die Interferenz beider Strahlen, repräsentirt durch die Gleichung (2). Die Erwärmung des Thermoelementes und folglich die Grösse des Galvanometerausschlages ist gegeben durch die Summe beider Wirkungen; wir können daher den Werth des Galvanometerausschlages α durch folgende Gleichung darstellen:

$$(3) \quad \alpha = \int_0^{x/v} A^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \sin^2 \frac{2\pi t}{T} dt + \int_0^{\infty} A^2 C^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \sin^2 \left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi \right) dt.$$

Zwischen die beiden Theile der Gleichung ist ohne weiteres das Gleichheitszeichen gesetzt worden, da man ja der Constanten A in diesem Falle einen anderen Werth beilegen kann, wie im früheren. Das zweite Integral muss man zwischen den Grenzen 0 und ∞ nehmen, wie man aus dem Grenzfalle für sehr grosse x leicht ersieht, wo der Werth des zweiten Integrals dem des ersten gleich sein muss, nachdem wir ja voraussetzen, dass sich der Strahl ungeschwächt fortpflanzt.

Nun ist

$$\begin{aligned} \int_0^{x/v} A^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \left[\sin^2 \frac{2\pi t}{T} \right] dt &= \frac{A^2 T}{4\gamma} \left(1 - e^{-\frac{2\gamma x}{\lambda}} \right) \\ &- \frac{A^2 T}{8\pi} \left[\frac{1}{1 + \frac{\gamma^2}{4\pi^2}} \left\{ e^{-\frac{2\gamma x}{\lambda}} \left(\sin \frac{4\pi x}{\lambda} - \frac{\gamma}{2\pi} \cos \frac{4\pi x}{\lambda} \right) + \frac{\gamma}{2\pi} \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} A^2 C^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \sin^2 \left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi \right) dt = \frac{A^2 C^2 T}{4\gamma} + \frac{A^2 C^2 T}{8\pi} \left[\frac{1}{1 + \frac{\gamma^2}{4\pi^2}} \left(\sin 2\varphi - \frac{\gamma}{2\pi} \cos 2\varphi \right) \right].$$

Die zweiten Glieder rechts vom Gleichheitszeichen können bei nicht zu grossen Werthen von γ gegenüber den ersten vernachlässigt werden. Dies trifft in unserem Falle zu; wir haben also:

$$(4) \quad \alpha = \frac{A^2 T}{4\gamma} \left(1 - e^{-\frac{2\gamma x}{\lambda}} + C^2 \right).$$

Daraus ergeben sich folgende Specialfälle:

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad \alpha_1 = \frac{A^2 T}{4\gamma} \cdot 4 \\ x = \frac{\lambda}{2} & \quad \alpha_2 = \frac{A^2 T}{4\gamma} \cdot \left(2 - 2e^{-\frac{\gamma}{2}} \right) \\ x = \lambda & \quad \alpha_3 = \frac{A^2 T}{4\gamma} \left(2 + 2e^{-\gamma} \right) \\ x = \frac{n\lambda}{2} & \quad \alpha_n = \frac{A^2 T}{4\gamma} \left(2 \pm 2e^{-\frac{n}{2}\gamma} \right). \end{aligned}$$

Es folgt nun leicht:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2} = \frac{1 + e^{-\frac{\gamma}{2}}}{e^{-\frac{\gamma}{2}} + e^{-\gamma}} = e^{\frac{\gamma}{2}}.$$

Diese Formel kann zur Berechnung von γ dienen.

Die beobachteten Curven sind obigen Erörterungen gemäss keine reinen Interferenzcurven; sie weichen von solchen um so mehr ab, je grösser die Dämpfung ist. Eine reine Interferenzcurve würde man erhalten, wenn man den Resonator erst von dem Moment an wirksam machen könnte, wo ihn auch die zweite Welle erreicht. Dies ist wohl bei electricischen Schwingungen unmöglich. Messungen über die Interferenz electricischer Wellen gestalten sich also wegen der Dämpfung wesentlich anders, als solche von Schall- und Lichtwellen.

Die Formel (4) sagt auch, dass die Minima und Maxima der aufgenommenen Curve nicht mit den Gangunterschieden $x = 0, \lambda/2, \lambda$ etc. zusammenfallen. Auf die Bestimmung der

Wellenlänge hat dies keinen Einfluss, da alle Maxima und Minima um gleichviel verschoben erscheinen. Bei der Berechnung von γ macht man jedoch einen, wenn auch sehr kleinen Fehler, wenn man die Maxima und Minima der Interferenzcurve nimmt und γ nach der Formel (5) berechnet.

In Wirklichkeit ist der aus dem Hohlspiegel tretende Strahl kein Parallelstrahl; die Energie nimmt längs der Axe desselben ab. Ferner betrug die grösste Entfernung zwischen den Brennpunkten und dem Durchschnittspunkte der Axen nur 7 m, während der bewegliche Spiegel manchmal um mehr als 0,5 m verschoben wurde. Unter diesen Umständen wird aber ein Theil des am hinteren Spiegel reflectirten Strahles vom vorderen aufgehalten und gelangt nicht zum Secundärhohlspiegel. Beide Thatfachen bewirken, dass der vom hinteren Spiegel reflectirte Strahl um so mehr geschwächt erscheint, je weiter die Planspiegel auseinander sind. Ueberdies kommt noch Folgendes in Betracht. Eine Parallelverschiebung des beweglichen Spiegels, wie sie hier stattgefunden hat, bleibt nur für einen Parallelstrahl correct; in allen anderen Fällen müsste der bewegliche Spiegel in jeder Stellung erst richtig orientirt werden. Eine theilweise Schätzung der Grösse der angeführten Einflüsse könnte durch Rechnung gefunden werden, wenn hier nicht noch eine Erscheinung mitspielen würde, nämlich die Beugung, welche bei der Grösse der auftretenden Wellen sicher vorhanden ist; wir haben daher versucht, den Einfluss dieser störenden Momente in einem Falle experimentell zu prüfen.

Bei der Versuchsmethode, welche Hertz zur Beobachtung der Interferenz angewendet hat, fallen einige der oben erwähnten Störungen weg; dafür aber bietet der hier eingeschlagene Weg in anderer Beziehung Vorthelle. So wird durch die Möglichkeit der Anwendung eines Secundärhohlspiegels die Empfindlichkeit ausserordentlich erhöht. Es ist auch sicher nicht ohne Werth, für die Beobachtung einer Erscheinung mehrere Methoden zu besitzen.

Resultate.

Die am Thomson-Carpentier-Galvanometer gemachten Ablesungen, welche die Interferenzwirkung messen, bezeichnen wir mit α .

D bedeutet die Entfernung von der Brennpunktlinie eines Hohlspiegels bis zum Kreuzungspunkte der Axen.

Die Stellung der beiden Planspiegel bei 70 nennen wir die Mittelstellung. Ein Planspiegel war immer in der Mittelstellung, der andere wurde nach vor- oder rückwärts verschoben. Die Verschiebung betrug meistentheils 4 cm, was einem Gangunterschiede von 8 cm entspricht. Bei der Aufnahme einiger Curven wurde die Stellung des Spiegels jedoch nur von 2 zu 2 cm geändert. Es sei noch bemerkt, dass bei allen Beobachtungen jeder Spiegel sowohl als fixer, und dann als beweglicher verwendet wurde. Aus den correspondirenden Ausschlägen wurde das Mittel genommen.

Die Funkenstrecke beim Erreger war gewöhnlich 3,3 mm, wenn sonst nichts darüber bemerkt wird.

a) Untersuchung des Einflusses der Spiegelgrösse und der Spiegeldistanz.

Um einen Einblick in die Grösse sowie die Art des Einflusses zu gewinnen, welchen die oben erwähnten störenden Momente insbesondere auf die Bestimmung der Wellenlänge ausüben, haben wir mit zwei Spiegelpaaren und bei zwei verschiedenen Distanzen beobachtet. Der Resonator hatte in allen diesen Fällen eine Gesamtlänge von 60 cm, das eingeschaltete Thermoelement einen Widerstand von 0,84 Ohm. Der bewegliche Spiegel wurde nach vorn bis zum Theilstrich 12, nach rückwärts bis 128 verschoben, was einem positiven oder negativen Gangunterschiede von ungefähr zwei Wellenlängen entspricht. Es wurde beobachtet mit dem grossen Spiegelpaar bei $D = 7$ m und mit dem kleinen bei $D = 7$ und 3,6 m. Aus den beiden vor und hinter der Mittelstellung liegenden Minimis ergab sich in allen drei Fällen dieselbe Wellenlänge; erst die letzten Maxima fielen nicht mehr übereinander. Die geringe Zahl der beobachteten Punkte liess allerdings nicht unterscheiden, ob nicht auch schon beim ersten Minimum ein kleiner Unterschied vorhanden war, der sich dann beim letzten Maximum in leicht erkennbarer Weise steigerte; auch ist es möglich, dass die störenden Ursachen viel rascher wachsen als D . Unter allen Umständen schien es mir rathsam, bei der Bestimmung der Wellenlänge nur die beiden ersten Minima heranzuziehen.

b) Ueber den Einfluss der Länge des Resonators auf die Intensität des Mitschwingens und auf die Beschaffenheit der Interferenzcurve.

Zu diesen Versuchen diente ein Resonator von 5 cm Breite und veränderlicher Länge. Das Thermoelement war sammt einem Theile der Messingstreifen zwischen Glasplatten gekittet. An die herausragenden Enden des Messingbleches wurden dann beliebig lange Messingstreifen angelöthet und durch Abschneiden mit der Scheere auf die gewünschte Länge gebracht. Beobachtungen mit Resonatoren von verschiedener Länge ergaben, dass sowohl die Wellenlänge als auch die Qualität der aufgenommenen Interferenzcurve von der Grösse des Resonators abhängt und dies war ja nach den Versuchen von Sarasin und de la Rive zu erwarten. Die multiple Resonanz erklärt sich nach Hertz, Poincaré und Bjerknes dadurch, dass die Schwingungen des Erregers sehr stark, die des Resonators jedoch nur schwach gedämpft werden. Bei der hier verwendeten Resonatorform kann man von einer schwachen Dämpfung nicht sprechen. Nimmt man an, dass der wesentliche Theil der Selbstinduction des Resonators in den Drähten des Thermoelementes sitzt (Länge 0,7, Dicke 0,005 cm, Wid. 1 Ohm) und zieht man zur angenäherten Berechnung dieser Grösse die bekannten Formeln herbei, so ergibt sich ein Werth des log. Decrements = 0,26. Hierzu kommt noch der Umstand, dass bei jeder Schwingung im Resonator ein Theil der Energie auf die zum Thermoelement führenden Leitungsdrähte übergeht, wodurch die Dämpfung ebenfalls vergrössert wird. Die Erscheinung muss also hier anders verlaufen, wie bei Sarasin und de la Rive.

Zunächst wurde die Intensität des Mitschwingens bei verschiedenen Resonatorlängen untersucht; dabei waren beide Spiegel stets in der Mittelstellung. Die grösste Länge war 140 cm und es schien mir nicht nothwendig, noch weiter zu gehen. Es ergab sich ein Maximum der Intensität bei einer Gesamtlänge des Resonators von 54 cm. Sodann wurden bei verschiedenen Längen des Resonators die entsprechenden Interferenzcurven aufgenommen und es zeigte sich, dass dieselben nur bei gewissen Längen eine deutliche Wellennatur besitzen. Für die Länge von 140 cm ist die Welle schon sehr schlecht

ausgeprägt; ebenso kann man bei 26 cm kaum mehr von einer genau bestimmten Wellenlänge sprechen. Aus den für das Mitschwingen gefundenen Daten glauben wir schliessen zu müssen, dass der Wellencharakter der Curven nur bei Resonatorlängen zwischen 90 und 40 cm deutlich ausgeprägt ist. Die entsprechenden Wellenlängen liegen etwa zwischen 70 und 40 cm, und zwar entspricht der grösseren Resonatorlänge auch die grössere Wellenlänge. Die Maxima und Minima liegen nicht bei allen Curven äquidistant; überhaupt erscheinen die Curven um so regelmässiger, je stärker das Mitschwingen, also je genauer die Abstimmung ist.

c) Bestimmung der Wellenlänge und des log. Decrements.

Die Versuche über die Intensität des Mitschwingens haben gelehrt, dass ein Maximum bei der Resonatorlänge von 54 cm

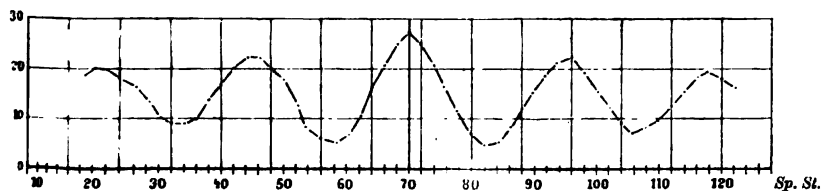


Fig. 2.

vorhanden ist. Bei dieser Länge fällt also die Dauer der Eigenschwingung des Resonators mit jener des Erregers zusammen und aus der entsprechenden Interferenzcurve muss sich die wahre Wellenlänge des Erregers ergeben. Ebenso lässt sich daraus der Werth des log. Decrements ableiten; doch ist der gewonnene Werth nur als eine obere Grenze anzusehen; der richtige Werth dürfte etwas kleiner sein. Die Ursache davon liegt in den schon besprochenen störenden Umständen.

Mit einem Resonator von 54 cm Länge haben wir nun eine Interferenzcurve von 2 zu 2 cm bei positiven und negativen Gangunterschieden aufgenommen. Die Tabelle I enthält die beobachteten Daten und in Fig. 2 sind dieselben graphisch dargestellt. Der Verlauf der Curve ist sehr regelmässig, was zugleich beweist, dass sich das hier angewendete Beobachtungsverfahren zu quantitativen Messungen sehr gut eignet.

Sp. St. bedeutet: Stellung des beweglichen Spiegels.

G. U.: Gangunterschied.

Tabelle I.

Sp. St.	G. U. in cm	α	Sp. St.	G. U. in cm	α	Sp. St.	G. U. in cm	α
18	-104	17,7	54	-32	8,3	90	40	15,2
20	100	20,3	56	28	5,7	92	44	18,7
22	96	19,4	58	24	5,2	94	48	21,1
24	92	17,7	60	20	7,0	96	52	21,6
26	88	15,5	62	16	10,6	98	56	19,0
28	84	12,8	64	12	15,4	100	60	16,0
30	80	10,1	66	8	20,3	102	64	12,7
32	76	8,7	68	4	23,8	104	68	9,6
34	72	8,4	70	0	26,0	106	72	7,4
36	68	9,7	72	+ 4	24,0	108	76	8,2
38	64	12,9	74	8	20,4	110	80	9,6
40	60	15,8	76	12	16,0	112	84	12,4
42	56	19,7	78	16	11,2	114	88	15,5
44	52	21,8	80	20	6,8	116	92	18,4
46	48	21,7	82	24	4,7	118	96	19,5
48	44	20,1	84	28	5,0	120	100	18,7
50	40	17,6	86	32	8,1	122	104	16,6
52	36	12,5	88	36	11,3			

Mit Rücksicht auf die schon früher erwähnten Gründe berechnen wir die Wellenlänge aus den ersten zu beiden Seiten der Mittelstellung gelegenen Minimis. Diese Minima finden wir allerdings nur durch Interpolation bei den Spiegelstellungen 57,2 und 82,8. Dies ergibt eine Wellenlänge von 51,2 cm. Die Bestimmung ist wahrscheinlich mit einem Fehler behaftet, doch glauben wir nicht, dass dieser Fehler mehr wie 5 Proc. nach der einen oder anderen Seite ausmacht. Die Länge des Erregers beträgt 27 cm, sie stimmt also nahezu mit der halben Wellenlänge überein, was dafür spricht, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electrischen Wellen in der Luft und längs eines in Luft befindlichen Metalls gleich gross ist.

Zur Berechnung des logarithmischen Decrements nehmen wir das Stück der Curve, welches den Spiegelstellungen 70 bis 122 entspricht, weil in diesem Theile alle störenden Ursachen das log. Decrement zu gross erscheinen lassen und wir bekommen den Mittelwerth 0,39 als obere Grenze, wobei wir der Berechnung die Formel 5 zu Grunde gelegt haben. Dieser Werth ist der natürliche Logarithmus des Verhältnisses

zweier in demselben Sinne aufeinander folgender Schwingungsbögen.

Die Bestimmung des log. Decrements ergibt also auch für diese Form des Erregers einen ähnlichen Werth, wie ihn Bjerknes (l. c.) oder Perot¹⁾ gefunden haben.

d) Einfluss der Funkenstrecke auf die Wellenlänge und das log. Decrement.

Um diesen Einfluss kennen zu lernen, haben wir drei Interferenzcurven für die Spiegelstellungen zwischen 70 und 122 von 2 zu 2 cm, und zwar bei den Funkenstrecken 2,2, 3,3 und 5,0 mm aufgenommen. Bei 8 mm Funkenstrecke haben wir nur die Maxima und Minima, und speciell die Lage des letzten Maximums, genauer bestimmt.

Es ergeben sich folgende Mittelwerthe für die log. Decremente γ :

Funkenstrecke	γ
2,2 mm	0,50?
3,3	0,39
5,0	0,42
8,0	0,52

Neben den ersten Werth haben wir ein Fragezeichen gesetzt, da wir ihn für etwas unsicher halten; die Wirksamkeit der Funken war hier sehr gering, und daher sind grössere Beobachtungsfehler nicht ausgeschlossen. Die übrigen Werthe zeigen deutlich ein Anwachsen der Dämpfung mit zunehmender Grösse der Funkenstrecke.

Eine Abhängigkeit der Wellenlänge von der Grösse der Funkenstrecke kann man nicht erkennen. In den drei ersten Fällen haben die letzten Maxima alle dieselbe Lage, nur bei der grössten Funkenstrecke ist dieses etwas im Sinne einer längeren Welle verschoben; doch ist diese Verschiebung so unbedeutend, dass man daraus kaum auf einen diesbezüglichen Einfluss schliessen darf.

Zum Schlusse möge noch Folgendes bemerkt werden. Die Erregerfunken sind bekanntlich manchmal mehr, dann wieder weniger wirksam. Es kann vorkommen, dass man bei derselben Spiegelstellung Ausschläge bekommt, die im Verhältniss von 1 zu 2 stehen.

1) Perot, Compt. rend. 114. p. 165. 1892.

Die verschiedene Wirksamkeit der Erregerfunken kann nun nicht darin liegen, dass wir es mit verschieden gedämpften Schwingungen zu thun haben. Wäre dies der Fall, dann könnten die Interferenzcurven nicht die Regelmässigkeit aufweisen, welche sie thatsächlich besitzen; die reducirten Ausschläge würden je nach der Wirksamkeit der Funken verschieden gross ausfallen. Es muss angenommen werden, dass der Verbrauch der Energie bei der Herstellung der gut leitenden Bahn für die Activität der Funken maassgebend ist.

11. *Notiz über die secundären Wärmen galvanischer Elemente; von Hans Jahn.*

In dem mir soeben zugehenden dritten Hefte des 49. Bandes (p. 564 ff.) dieser Annalen beschreibt Hr. Franz Streintz einige calorimetrische mit Secundärelementen ausgeführte Versuche, die ihn zu einer Kritik meiner älteren mit nicht polarisirenden Elementen durchgeführten Untersuchung¹⁾ veranlassen.

Diese Kritik gibt mir die erwünschte Gelegenheit, eine kleine Berichtigung der damals veröffentlichten Zahlen nachzutragen, die durch zwei Umstände bedingt ist. Bei der Berechnung der in dem gesammten Stromkreise entwickelten Wärmemenge wurde für das Wärmeäquivalent der Energieeinheit der Werth

$$0,2394$$

eingesetzt. Derselbe ist, wie inzwischen von Dieterici und mir durchgeführte Versuche ergeben haben, etwas zu hoch. Meine letzten Versuche ergaben den Werth

$$0,2362.$$

Ferner ist die frühere Berechnung mit Ausnahme der für das Daniell'sche Element erhaltenen Resultate mit einem Fehler behaftet wegen Ungenauigkeit der Zeitbestimmung: Der Strom war nicht 60, sondern 61 Minuten geschlossen.

Danach stellen sich die Resultate der Versuche wie folgt:

Cu, Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , Pb	
Gesamtwärme	17,561 Cal.
	17,505 „
Mittel	17,533 Cal.
Stromwärme	21,684 „
sec. Wärme	— 4,151 „ berechnet — 4,784 Cal.
Ag, AgCl ZnCl ₂ + 100 H ₂ O, Zn	
Gesamtwärme	52,084 Cal.
	52,008 „
Mittel	52,046 Cal.
Stromwärme	46,907 „
sec. Wärme	+ 5,139 „ berechnet + 5,082 Cal.

1) Vgl. Wied. Ann. 28. p. 21. 1886.

$\text{Ag, AgCl} \parallel \text{ZnCl}_2 + 50 \text{H}_2\text{O, Zn}$	
Gesamtwärme	48,901 Cal.
	<u>48,924 „</u>
Mittel	48,913 Cal.
Stromwärme	46,293 „
sec. Wärme + 2,620 „	berechnet + 2,609 Cal.
$\text{Ag, AgCl} \parallel \text{ZnCl}_2 + 25 \text{H}_2\text{O, Zn}$	
Gesamtwärme	47,035 Cal.
	<u>46,937 „</u>
Mittel	46,986 Cal.
Stromwärme	44,332 „
sec. Wärme + 2,654 „	berechnet + 2,51 Cal.
$\text{Ag, AgBr} \parallel \text{ZnBr}_2 + 25 \text{H}_2\text{O, Zn}$	
Gesamtwärme	39,611 Cal.
	<u>39,917 „</u>
Mittel	39,764 Cal.
Stromwärme	38,276 „
sec. Wärme + 1,488 „	berechnet + 1,326 Cal.

Der Einfluss dieser Correctur auf die Werthe ist kein bedeutender, immerhin ist es erfreulich, dass die Uebereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung dadurch nicht verschlechtert, sondern eher verbessert wird.

Was nun den ersten von Hrn. Streintz erhobenen Einwand anbelangt, dass es kein glücklicher Gedanke war, die Gesamtwärme zu messen und durch Subtraction der mit Hülfe der electromotorischen Kraft berechneten Stromwärme von der gemessenen Gesamtwärme die secundäre Wärme zu ermitteln, so pflichte ich Hrn. Streintz bei, dass es immer besser ist, eine Differenz direct zu messen, als sie durch Subtraction zweier mit Versuchsfehlern behafteten Grössen zu berechnen. Es kommt nur darauf an, was man bei einer Experimentaluntersuchung anstrebt. Mir lag damals in erster Linie daran, die Gesamtwärme der Elemente möglichst genau festzustellen, um mir ein Urtheil darüber zu bilden, wie weit dieselbe mit der auf den thermochemischen Daten berechneten übereinstimmt oder nicht. Da sich im übrigen mit Hülfe dieser Gesamtwärme die secundäre Wärme mit vollkommen ausreichender Genauigkeit berechnen liess, so glaubte ich von einer weiteren Bestimmung derselben Abstand nehmen zu können. Vergleiche ich die von mir für die vier letzten, der Bedingung der Reversibilität am vollkommensten genügenden

Elemente erhaltenen Resultate mit denen von Hrn. Streintz, so kann ich kein wesentliches Uebergewicht der letzteren erkennen. Man kann eben offenbar die notorischen Mängel einer Methode durch besonders sorgfältiges Arbeiten compensiren, und Hr. Streintz hätte gewiss mit seiner Methode genauere Resultate gewonnen, wenn er sein Calorimeter glücklicher eingerichtet hätte.¹⁾

Gewichtiger ist der zweite Einwand, den Hr. Streintz erhebt, und der, falls er begründet wäre, wohl die aus meinen Versuchen gezogenen Schlüsse verdächtigen könnte, dass denselben nämlich „die stillschweigende Annahme“ zu Grunde liege, die von mir untersuchten Elemente seien polarisationsfrei. Es war das aber durchaus keine stillschweigende Annahme, sondern eine durch Erfahrung gewonnene Einsicht, da die sämmtlichen von mir zur Prüfung des v. Helmholtz'schen Satzes herangezogenen Elemente *unmittelbar nach dem Oeffnen des Stromes genau dieselbe electromotorische Kraft zeigten, wie vor dem Schliessen des Stromes.*

Jede Combination, die dieser Bedingung nicht genügte, wurde von vornherein verworfen.

Zum Beweis hierfür führe ich die folgenden meinen damaligen Versuchsbüchern wahllos entnommenen Daten an:

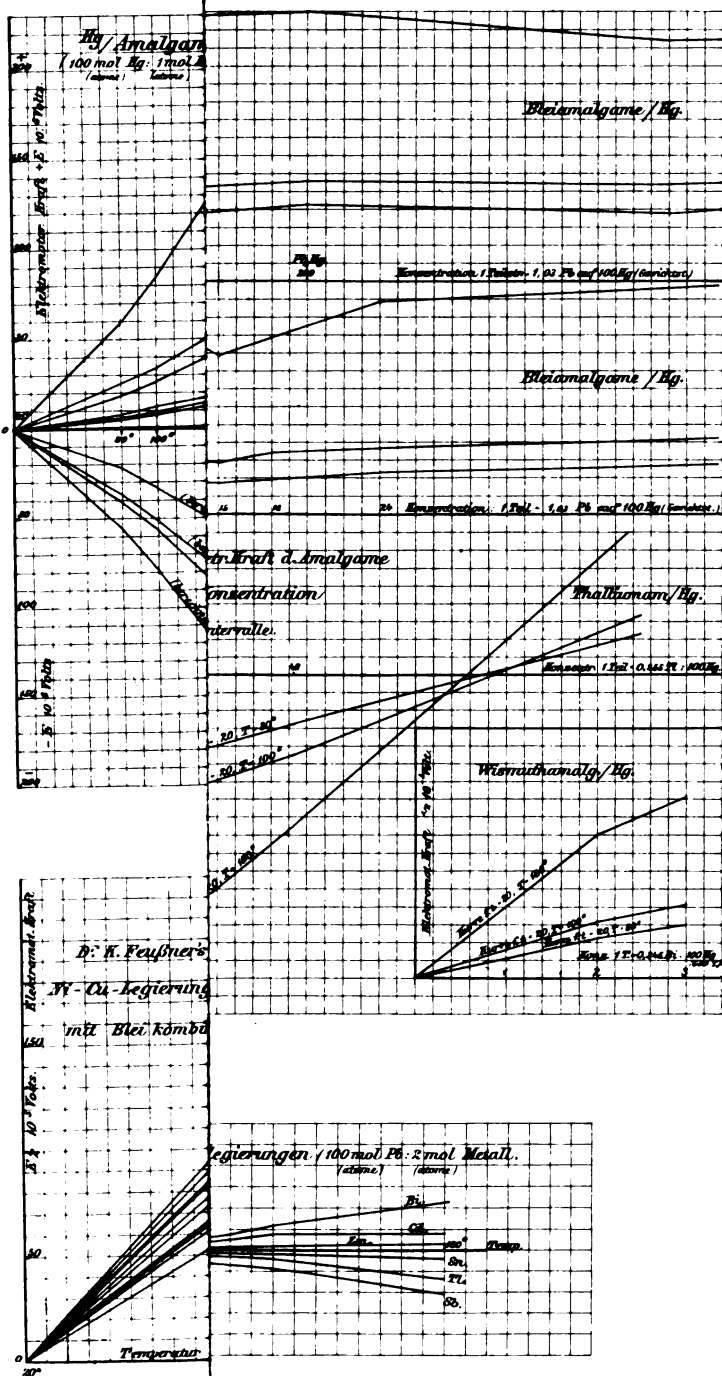
	vor dem Stromdurchgang	nach dem Stromdurchgang
Daniell'sches Element	1,0942 Volt	1,0982 Volt
Cu, Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , Pb	0,47847 „	0,47547 „
Ag, AgCl ZnCl ₂ + 100 H ₂ O, Zn	1,0826 „	1,0807 „
Ag, AgCl ZnCl ₂ + 50 H ₂ O, Zn	1,0196 „	1,0164 „
Ag, AgBr ZnBr ₂ + 25 H ₂ O, Zn	0,84287 „	0,83815 „
etc.		

An der strengen Gültigkeit des aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik abgeleiteten Satzes von v. Helmholtz konnte kein Zweifel bestehen; die Frage war nur, ob es gelänge, Elemente ausfindig zu machen, die die Bedingung der Reversibilität mit genügender Annäherung erfüllen, um diesen Satz auf sie anwenden zu können. Ich habe die obigen

1) So ist es mir nicht erfindlich, wie Hr. Streintz die aus dem Kühlgefäß hervorragenden Theile des Instrumentes — also offenbar des Calorimeters — mit reinem Schnee „dicht gefüllt hat“.

Daten, die die Erfüllung dieser Bedingung für meine Elemente erweisen, in meiner Abhandlung nicht hervorgehoben, da ich meinte, man würde es als selbstverständlich ansehen, dass ich bei der experimentellen Prüfung eines nur für reversibele Elemente gültigen Satzes, mich vor allen Dingen von der wenigstens angenäherten Reversibilität seiner Elemente überzeugt hätte.

Berlin, 25. Juni 1893.



Lich. Anst. u. Kirs., Leipzig



Verlag der J. G. Cotta'schen Buchhandlung Nachfolger in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Kleinere Schriften und Briefe

von

Robert Mayer.

Nebst Mittheilungen aus seinem Leben.

Herausgegeben von

Professor Jacob J. Weyrauch.

Preis geheftet 10 Mark.

Dieses Buch bildet gewissermassen eine Ergänzung und Fortsetzung des vor kurzem in neuer Auflage erschienenen Hauptwerks Robert Mayers. Nicht sämtliche Schriften des grossen Entdeckers der Erhaltung der Energie sind in der „Mechanik der Wärme“ enthalten. Eine Anzahl kleinerer Aufsätze ist in Zeitschriften zerstreut und teilweise vergessen; mehrere Mittheilungen an die Akademien der Wissenschaften zu München und Paris waren bis jetzt überhaupt nicht gedruckt; auch die Briefe Robert Mayers schienen der Beachtung wert. Unter Beifügung wichtiger Mittheilungen aus dem Leben und Wirken des Kämpfers, dessen Name für alle Zeiten mit einer der glänzendsten Errungenschaften der Wissenschaften verknüpft sein wird, hat Professor J. J. Weyrauch diese Materialien gesammelt und dürfen wir wohl auf das Interesse weiterer Kreise für dieses Werk rechnen.

Zu beziehen durch die meisten Buchhandlungen.



Verlag von Johann Ambrosius Barth (Arthur Meiner) in Leipzig.

Soeben erschienen:

Seifenblasen

Vorlesungen über Kapillarität

von

C. V. Boys

Mitglied der Royal Soc., Prof. am South Kensington College

Autorisierte deutsche Übersetzung

von

Dr. G. Meyer

Privatdocenten an der Universität Freiburg i. B.

VIII, 92 Seiten gr. 8^o mit 56 Figuren und einer grossen Tafel.

1893. Mark 3.—

Das Buch enthält unter Vermeidung mathematischer Entwicklungen eine auf Experimente gegründete Darstellung der Capillaritätslehre. Die Versuche sind so ausgewählt, dass ihre Ausführung nur wenig Hilfsmittel erfordert und auch dem weniger Geübten keine ernstlichen Schwierigkeiten bereiten kann. Eine grosse Anzahl Figuren erleichtert das Verständnis in hohem Masse, so dass das Buch nicht nur Gelehrten zur Erholung, sondern auch Laien zur Belehrung warm empfohlen werden kann.

Durch mich ist zu verkaufen:

Ein vollständiges Exemplar der
Annalen der Physik und Chemie

und zwar bestehend aus:

- a) **Journal der Physik und Neues Journal der Physik**, herausgegeben von Fr. Albr. Carl Gren. 12 Bände mit Hauptregister (1800). Leipzig, 1790—1797.
- b) **Annalen der Physik** von F. A. C. Gren und Ludw. Wilh. Gilbert, Band 1—76 nebst 1 Registerband. Halle, 1799—1808. Leipzig, 1809—1824.
- c) **Annalen der Physik und Chemie**, herausgegeben von J. C. Poggen-dorff. Band 1—160 nebst 1.—8. Ergänzungsband, Jubelband, 4 Re-gistern, Namen- und Sachregister z. ganzen Folge. Leipzig, 1824—1877.
- d) ———, herausgegeben von G. Wiedemann. Neue Folge. Band 1—47, nebst Namenregister zu Band 1—35. Leipzig, 1877—1892.
- e) **Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie**, herausgegeben von G. und E. Wiedemann. Band 1—16, nebst Namenregister zu Band 1—15. Leipzig, 1877—1892.

Bis auf wenige Bände gleichmässig gebunden!

Auch einzelne Theile oder Serien werden abgegeben oder umgetauscht.

Wegen Ankauf wende man sich an die

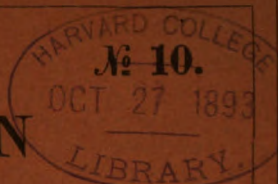
Verlagsbuchhandlung

Johann Ambrosius Barth

(Arthur Meiner) in Leipzig.

Geschlossen am 15. September 1893.

1893.



ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 50. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDACHTZIGSTEN BANDES
ZWEITES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT SECHS TAFELN.



LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

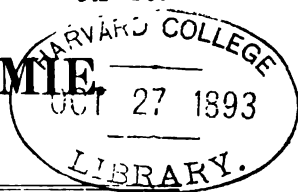
Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Hefen (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

I n h a l t.

	Seite
1. A. Raps Ueber Luftschwingungen	193
2. H. Ebert und E. Wiedemann. Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electricischer Felder	221
3. H. Ebert. Die Dissociationswärme in der electrochemischen Theorie	255
4. R. J. Holland. Ueber die Aenderung der electricischen Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters	261
5. H. Kayser und C. Runge. Die Dispersion der Luft	293
6. E. v. Lommel. Aequipotential- und Magnetkraftlinien	316
7. E. v. Lommel. Aequipotential- und Magnetkraftlinien. Zum Hall'schen Phänomen	320
8. E. v. Lommel. Objective Darstellung von Interferenzerscheinungen in Spectralfarben	325
9. P. Czermak. Ueber warme Luft- und Flüssigkeitsströmungen	329
10. E. Wiechert. Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur	335
11. R. J. Holland. Ueber die electricische Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen	349
12. R. Reiff. Die Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien nach der electricischen Lichttheorie	361
13. F. Schulze-Berge. Rotationsluftpumpe	368
14. W. Voigt. Erwiderung	377
15. P. Drude. Zur Lichttheorie	381
16. G. Kummell. Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. Georg H. Zahn: Ueber die Vorgänge an der Uebergangsstelle eines electricischen Stromes zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen	383

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten Sonderabdrücke gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.



1. Ueber Luftschwingungen; von A. Raps.

(Habilitationsschrift.)

(Hierzu Taf. III–VI.)

Die guten Erfolge, welche die Photographie bei der Darstellung von Bewegungen tönender fester Körper zu verzeichnen hatte, veranlassten mich, zu versuchen, ob sich dieselbe auch zur Aufzeichnung der Luftbewegungen selbst anwenden lasse.

Boltzmann hatte folgenden Vorschlag gemacht:

Die Strahlen ein und derselben intermittirenden Lichtquelle werden zur Hälfte durch ruhende, zur Hälfte durch schwingende Luft geführt und dieselben später zur Interferenz gebracht. Da hierbei die letzteren Strahlen durch den Wechsel von Verdichtung und Verdünnung abwechselnd eine Verzögerung und eine Vorauseilung erfahren, so muss eine schwingende Bewegung der Interferenzstreifen entstehen, welche wegen der Intermittenz der Lichtquelle nach dem stroboskopischen Princip verlangsamt erscheint.

Diesen Vorschlag führte Töpler in Gemeinschaft mit Boltzmann aus, indem sie die stroboskopische Methode auf die Beobachtung der schwingenden Interferenzstreifen anwandten und es wurden auf diese Weise die bemerkenswerthen Resultate gewonnen, welche in ihrer Arbeit: „Ueber eine neue optische Methode, die Schwingungen tönender Luftsäulen zu analysiren“¹⁾ niedergelegt sind. Auch hat Mach²⁾ eine Methode angegeben, welche er die spectrale Zerlegung der tönenden Luft nennt; sie ist im wesentlichen auch eine stroboskopische, jedoch weist Mach auf die Möglichkeit hin, die erhaltenen Schwingungsfiguren zu photographiren.

1) Töpler u. Boltzmann, Pogg. Ann. 141. p. 321. 1870.

2) Mach, Optisch-akustische Versuche. Prag 1873. p. 108.

Beide Methoden hatten mit den Anforderungen zu kämpfen, welche alle stroboskopischen Verfahren an die Gleichförmigkeit der Tonhöhe und der Bewegungsform stellen und konnten daher nur zur Ermittlung vollkommen periodischer Bewegungen dienen.

Die in vorliegender Arbeit angewandte Methode ist die folgende:

Ein sehr intensives, nahezu paralleles Lichtbündel fällt auf eine Sammellinse l (Fig. 1), welche dasselbe auf den Spiegel s_1 eines Jamin'schen Interferentialrefractors wirft. Dort wird das Bündel in der bekannten Weise in zwei, a_1 bez. a_2 gespalten, welche wieder vereinigt werden, nachdem

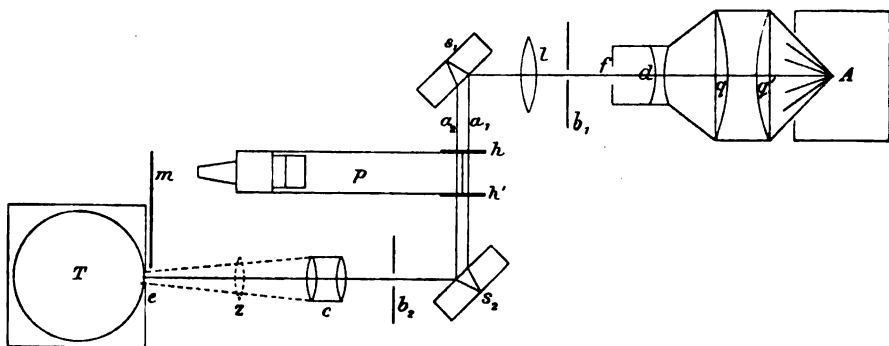


Fig. 1.

sie auf den Spiegel s_2 gefallen sind; hierdurch werden dieselben zur Interferenz gebracht. Von den auf diese Weise entstandenen Interferenzen entwirft eine Linsencombination c ein reelles Bild in der Ebene eines verticalen Spaltes e . Dieser Spalt schneidet nun aus der Interferenzfigur senkrecht zu der Richtung der Franzen einen Streifen heraus, welcher abwechselnd helle und dunkle Punkte enthält. Diese Punkte schwingen bei einer Bewegung der Interferenzfigur auf und ab. Befindet sich nun dicht hinter dem Spalte eine mit photographischem Papier überzogene, gleichförmig schnell umlaufende Trommel T' , so entsteht nach Entwicklung des photographischen Papieres eine Reihe übereinander gelagerter, abwechselnd schwarzer und weisser Curven. Der eine der beiden interferierenden Lichtstrahlen a_1 wurde durch ruhende, der an-

dere a_2 durch tönende Luft¹⁾ geleitet. Es schwingen nun die Interferenzstreifen nach Maassgabe der Verdichtung oder Verdünnung der von dem Bündel a_2 durchstrahlten Luftschicht auf und ab, und da die Excursionen der Streifen den Dichtigkeitsänderungen der tönenden Luft proportional sind, wie auf p. 201 näher auseinandergesetzt wird, so kann mit Recht behauptet werden, dass die auf diese Weise erhaltenen Curven die Dichtigkeitsunterschiede an den von dem Lichtstrahl a_2 durchsetzten Punkten einer tönenden Luftmasse als Function der Zeit darstellen.

Es schien von vornherein, dass die Interferenzstreifen bei Anwendung von weissem Lichte (denn solches ist der Intensität

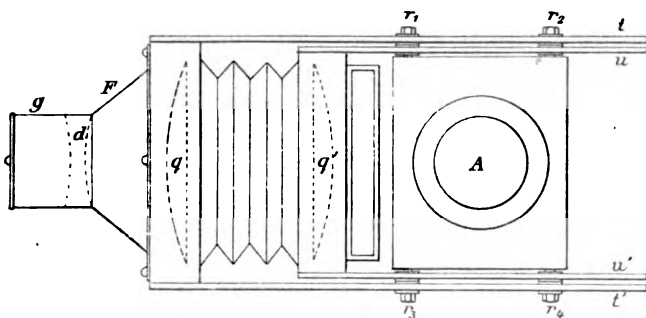


Fig. 2a.

halber unbedingt nöthig) wegen der farbigen Ränder nicht die nöthige Schärfe besitzen würden. Berücksichtigt man jedoch, dass das photographische Papier auf verhältnissmässig wenige Strahlenarten reagirt, dasselbe also wie ein Strahlenfilter wirkt, so kann die bei manchen Curven erhaltene, ziemlich bedeutende Schärfe nicht befremden.

Von grosser Bedeutung für das Zustandekommen scharfer Bilder ist die Art der Beleuchtung, namentlich die Convergenz des auffallenden Lichtbündels. Deshalb war eine Einrichtung nöthig, welche den Winkel des auffallenden Lichtkegels leicht zu ändern gestattete. Gute Dienste leistete hierbei die im Folgenden beschriebene Anordnung, zu welcher zwei von

1) In der Figur 1 wird beispielshalber der eine Lichtstrahl durch den Knoten einer gedeckten Pfeife p geleitet, welche durch zwei Glasplatten h und h' verschlossen ist.

Schmidt & Hänsch in Berlin für einen Beleuchtungsapparat verwandte Linsen mitbenutzt wurden. Die beiden grossen Linsen $q q'$ (Fig. 2a und 2b) des Condensators sind in Holzrahmen gelagert, welch letztere durch einen Balg verbunden sind. Jeder dieser Holzrahmen ist an zwei Messingschienen tt' und uu' befestigt; diese Messingschienen haben ihre Führungen in je zwei Doppelrollen (r_1, r_2, r_3, r_4), von denen sich je zwei unterhalb und zwei oberhalb der Schienen befinden (Fig. 2b). Durch das Uebergewicht des Condensators werden die Schienen

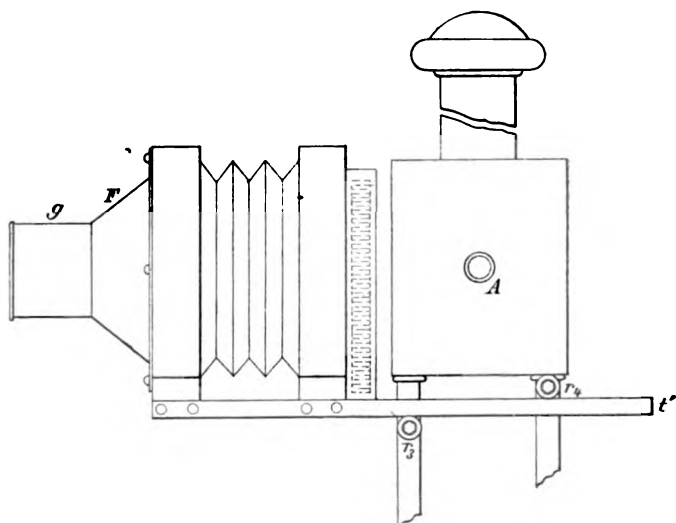


Fig. 2b.

an die Rollen angedrückt und auf diese Weise eine sehr sichere und leichte Führung erzielt. Man kann jede Linse für sich verschieben, ohne die Stellung der anderen ändern zu müssen. Mittels eines Bajonettverschlusses ist ein Hohlkegel F aus Zinkblech an den vorderen Kasten angesetzt. Der Kegel mündet in einen Rohrstutzen g , in welchem sich die Dispersivlinse d verschieben lässt. Zwischen die Linse a' und die elektrische Lampe A ist, zur Abschwächung der nichtleuchtenden Wärmestrahlen, ein Gefäß mit Wasser gesetzt. Das vom Lichtbogen der elektrischen Lampe A (22 Ampère) erzeugte Licht wird durch die beiden Sammellinsen $q q'$ convergent gemacht, von der Zerstreuungslinse d aber soweit

dispergirt, dass ein paralleles Lichtbündel austritt. Durch Verschiebung der Linse q' kann man leicht dem Lichtkegel den nöthigen Oeffnungswinkel geben und so die günstigste Stellung aussuchen. Das Lichtbündel tritt durch einen 2 cm breiten und 5 cm hohen Spalt f (Fig. 1) aus, fällt auf die Linse l von ca. 15 cm Brennweite, sodass ein reelles Bild der glühenden Kohlen etwa in der Mitte der Spiegel s_1 und s_2 entsteht. Vor dem Spiegel s_2 befindet sich eine spaltförmige Blende b_2 , welche alle störenden Nebenreflexe abblendet. Mittels eines Voigtländer'schen Objectives o wurde ein reelles Bild der Interferenzfigur in der Ebene eines 2 cm hohen und 1—2 mm breiten Spaltes entworfen. Für manche Fälle reichte jedoch die so erhaltene Lichtintensität nicht aus und es musste noch eine Cylinderlinse Z eingeschaltet werden, welche das Licht auf einen kleineren Raum concentrirte. Eine Blende b_1 war noch so angeordnet, dass sie conjugirt war in Bezug auf die Ebene des Spaltes e .

Zur scharfen Einstellung der Streifen wurde die Trommel T entfernt und über den Spalt e ein kleines mattes Glasplättchen von solcher Dicke geschoben, dass die matte Seite genau an die Stelle fiel, welche nachher das photographische Papier einnehmen sollte. Um die Empfindlichkeit der Methode auch bei schwächeren Tönen noch gross genug zu machen, war es nothwendig, die Streifen ziemlich breit zu wählen. Dadurch wurden auch schon die mittleren Streifen mit ziemlich bemerkbaren Farbenrändern umsäumt, und es war fast unmöglich, die Einstellung so zu treffen, dass nachher ein scharfes Bild erschien. Deshalb wurden die Interferenzstreifen bei der Einstellung durch Drehung des Spiegels s_3 um eine horizontale Axe sehr fein gemacht. Auf solche feine Interferenzen lässt sich ungemein leichter einstellen. Nach vollendeter Einstellung wurden dann die Streifen dem jeweiligen Zwecke entsprechend verbreitert und der Mittelstreifen durch Drehung des Spiegels s_2 um eine verticale Axe auf die Mitte des Spaltes e gebracht. Der Spalt e war durch einen electrischen Momentverschluss m bedeckt. Ueber die anderen Details gelten früher ¹⁾ ge-

1) O. Krüger-Menzel u. A. Raps, Ueber Saitenschwingungen, Sitzungsber. der Berl. Akad. vom 25. Juni 1891.

machte Angaben. Nicht nur die Oeffnung des auf die Interferenzplatten auffallenden Lichtkegels, auch der Einfallswinkel der Lichtstrahlen spielt für das Zustandekommen scharfer Interferenzen eine grosse Rolle, weil die zur Verfügung stehenden Platten des Refractors durchaus nicht homogen waren. Hierdurch wird das Photographiren besonders erschwert. Denn eine Aenderung der Höhenlage des electrischen Lichtbogens schon um einen halben Centimeter machte unter Umständen die Streifen verwaschen und zum Photographiren unbrauchbar.

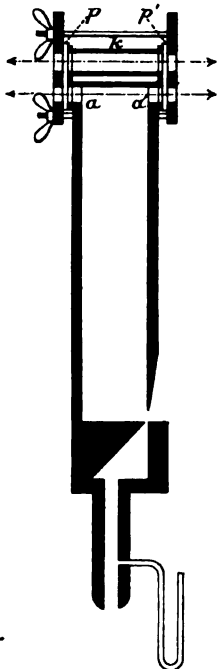


Fig. 3.

§ 1.

Bewegung der Luft in gedackten Pfeifen.

Zur Untersuchung gelangte zuerst eine Drehorgelpfeife (*A*) von folgenden Dimensionen:

Innere Durchmesser 35×55 mm, Länge 460 mm; Höhe der Mundöffnung 25 mm, Breite der Mundöffnung 35 mm.

Dieselbe war an ihrem Ende durch eine Zinkplatte geschlossen und mit zwei Löchern aa' versehen worden (Fig. 3). Mittels zweier sehr starker Eisenstücke, welche passend ausgeschnitten wurden, waren zwei gute Planparallelplatten pp' (von Steinheil) luftdicht gegen die Wände der Pfeife gepresst. Dicke Streifen von Gummi dienten sowohl als Dichtungsmaterial als auch zur Dämpfung des Zitterns der Glasplatten. Die Glasplatten waren mit den schweren Eisenmassen möglichst starr verbunden, dagegen war die Ver-

bindung mit der Pfeife nur durch dicke Gummipplatten bewerkstelligt. Diese Vorsicht war unbedingt geboten, denn bei starkem Tönen der Pfeife zittern die Wände derselben merklich und daher sind die erhaltenen Schwingungscurven verfälscht. Um den Einfluss der Plattenbewegung auf das Resultat zu untersuchen, brauchte man nur (nach Töpler) die beiden interferirenden Lichtbündel durch den Theil der Plangläser durchgehen zu lassen, welcher sich ausserhalb der Pfeife befindet. Es zeigte sich nun, dass nach Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln

selbst bei den allerstärksten Tönen ein Einfluss der Plattenbewegung auf das Resultat kaum vorhanden war. Unbedingt zu vernachlässigen ist der Einfluss der Plattenbewegung daher bei allen Tönen von normaler Stärke.

Aber nicht nur das Mitschwingen der Planparallelplatten, auch die ausserhalb der Pfeife mitschwingende Luft kann das Resultat verfälschen. Denn das eine Lichtbündel des Interferentialrefractors durchläuft seinen Weg ganz ausserhalb der Pfeife, das andere theilweise ausserhalb. Diese ausserhalb der Pfeife liegenden, von den Lichtbündeln durchstrahlten Räume schwingen beim Tönen der Pfeife mit, wenn auch nur schwach. Es ist aber Bedingung, dass die Luft, durch welche die Lichtstrahlen ausserhalb der Pfeife gehen, vollständig ruhen muss. Haben nämlich die ausserhalb der Pfeife durchstrahlten tönenden Luftschichten nicht gleiche Verdichtungsphasen, so muss nothwendigerweise eine Schwingung der Interferenzstreifen entstehen, welche sich zu der von dem Knoten der Pfeife erzeugten hinzuaddirt und so unrichtige Angaben verursacht. Um dies zu prüfen, wurde die Pfeife soweit weggezogen, dass die beiden Lichtstrahlen gerade an ihr vorbeigingen; so wurde Fig. 65, Tafel V erhalten. (Man kann in dieser Figur übrigens über dem Grundtone deutlich den dritten Partialton (Duodecime) übergelagert bemerken.) Es war daher geboten, den zweiten Lichtstrahl, welcher durch die ruhende Luft gehen sollte, einen gegen die äussere Luft abgeschlossenen Raum durchlaufen zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde noch ein kleiner Kasten *k* (Fig. 3) aus starkem Zinkblech luftdicht zwischen die beiden Planparallelplatten eingesetzt. Der Raum zwischen der Pfeife und den Platten des Interferentialrefractors wurde so klein wie möglich genommen. Die nun noch innerhalb vorhandenen tönenden Luftstrecken konnten die Schwingungscurven nicht merklich beeinflussen, da die Streifenbewegung der Dicke der durchstrahlten Luftschicht proportional ist (vgl. p. 201).¹⁾ Die Pfeifen wurden mittels eines früher²⁾ beschriebenen Gasometers, bei den stärksten Tönen mittels eines Blasebalges angeblasen.

1) Der ganze Apparat (ausser Lampe) war auf einem grossen, schweren Steinfundament aufgebaut.

2) A. Raps, Wied. Ann. 36. p. 273. 1889.

Der Anblasedruck wurde mit einem Wassermanometer gemessen. Da das hier beschriebene Verfahren periodische wie unperiodische Bewegungen mit gleicher Stärke wiedergibt, so brauchte der Anblasedruck, von welchem die Tonhöhe einer Pfeife bekanntlich sehr abhängig ist, nur einigermaassen constant erhalten zu werden. Dies erleichtert allen stroboskopischen Verfahren gegenüber, deren Erfolge in den meisten Fällen von der Constanz der Tonhöhe abhängen, die Beobachtung ungemein.

Auf Tafel III sind die Dichtigkeitsänderungen im Knoten der vorher erwähnten gedackten Pfeife als Function der Zeit aufgezeichnet. Nr. 1 zeigt die Schwingungsform bei schwachem Anblasen (60 mm Wasserdruck). Der Grundton ist bei weitem vorherrschend und die Bewegung von der reinen Pendelschwingung nicht weit entfernt. Der Klang der Pfeife war dumpf und matt. Bei 80 mm und 100 mm Anblasedruck (Nr. 2 und 3) werden die Wellenberge und Wellenthäler bedeutend spitzer, die höheren Obertöne treten deutlicher hervor. Der Klang nimmt schon mehr Charakter an. Bei 120 mm und 140 mm Anblasedruck (Nr. 4 und 5) macht sich der dritte Partialton in der Figur schon bemerkbar, ohne dass man dieselbe auszumessen und in Partialschwingungen zu zerlegen braucht; für das Ohr tritt er deutlich hervor. Wurde der Anblasedruck noch weiter gesteigert, bis auf 180—300 mm, so erschienen die Curven Nr. 6—12. Die Duodecime tritt deutlich heraus, auch erkennt man, dass die Druckmaxima beider Töne beinahe zusammenfallen; der Oberton setzt in der Phase ein wenig früher ein. Auch für das Ohr hatte jetzt der dritte Partialton eine sehr grosse Intensität. Bei den folgenden Figuren wurde die Pfeife mit einem Blasebalg direct angeblasen, weil der Druck des Gasometers nicht mehr ausreichte und so die Nr. 13—15 erhalten. Bei Nr. 13 herrscht der Grundton noch vor, während derselbe in Nr. 14 schon hinter der Duodecime zurücktritt. In der That war der Grundton im Gegensatz zum Oberton nur noch schwach vernehmbar. Bei noch stärkeren Blasen schlägt die Pfeife vollends in den Oberton über.

Solche Schwingungszustände zeigen die Nr. 14 und 15. Diese Figuren, aus fast geradlinigen Strecken zusammen-

gesetzt, sind den Schwingungen des Mittelpunktes einer Saite, welche nahe bei $\frac{1}{3}$ ihrer Länge gestrichen wird, fast identisch. Ausser dem dritten Partialtone sind noch eine ganze Reihe von höheren Obertönen vernehmbar. Es hat nunmehr auch eine kleine Phasenverschiebung des dritten Partialtones gegen den Grundton stattgefunden, indem die Maximalverdichtung des Grundtones mit derjenigen der Duodecime zusammenfällt.

Interessante Aufschlüsse geben noch die Nr. 15a u. 15b. Bei sehr starkem Anblasen der Pfeife entsteht oft ein eigenthümliches Rollen; dies tritt namentlich dann auf, wenn der Anblasedruck allmählich gesteigert wird. Wie die Figuren zeigen, ist dann der Oberton zum Grundton nicht mehr harmonisch.

Aus den gegebenen Schwingungscurven lässt sich nun ohne weiteres die Grösse der Maximaldruckschwankung im Knoten der Pfeife berechnen.¹⁾

Bezeichnet L die Dicke der durchstrahlten Schicht zwischen den Glasplatten, λ die Wellenlänge in der ruhenden Luft, so fallen auf die Länge L , $N = (L/\lambda)$ Wellen. Wird nun die Dichte der durchstrahlten Luftschicht verändert, so ändert sich ihr Brechungsexponent und damit die Wellenlänge. Die neue Wellenlänge ist dann $\lambda' = (n/n')\lambda$. Die Anzahl der auf den Weg L fallenden Wellen ist $N' = (L/\lambda')$. Werden die beiden Strahlen, von denen der eine durch die ruhende, der andere durch die verdichtete Luft geht, zur Interferenz gebracht, so ist

$$N' - N = \frac{L'}{\lambda'} - \frac{L}{\lambda}$$

gleich dem Gangunterschiede der beiden Wellenzüge. Dieser Gangunterschied ist aber gleich der Zahl Z der ganzen Interferenzstreifen, um welche die Interferenzfigur bei einer Dichtigkeitsänderung der Luft verschoben wurde. Also:

$$(1) \quad Z = \frac{L'}{\lambda'} - \frac{L}{\lambda} = \frac{L}{\lambda n} (n' - n).$$

Nun kann man bei Gasen setzen, wenn ρ und ρ' die Dichten der ruhenden bez. verdichteten Gase bezeichnen:

1) Vgl. auch Töpler u. Boltzmann l. c.

$$\frac{n-1}{\varrho} = \frac{n'-1}{\varrho'}$$

$$(2) \quad n' - n = \frac{\varrho' - \varrho}{\varrho} (n - 1).$$

Aus (1) und (2) folgt

$$(3) \quad Z = \frac{L}{\lambda n} \frac{(\varrho' - \varrho)}{\varrho} (n - 1).$$

Demnach ist also die Grösse der Streifenverschiebung unter sonst gleichen Verhältnissen der Länge der durchstrahlten Schicht proportional. Gleichung (3) können wir auch schreiben, wenn wir die Dichte der ruhenden Luft = 1 setzen:

$$(4) \quad \varrho' = Z \frac{\lambda}{L} \frac{n}{n-1} + 1.$$

(Eine kleine Neigung der Planparallelplatten gegeneinander ist, wie man sich durch eine einfache Rechnung überzeugen kann, von keinem erheblichen Einfluss auf das Resultat.)

Die nur durch die Temperaturschwankungen (ohne Dichtigkeitsänderungen) in der Pfeife hervorgebrachten Aenderungen des Brechungsexponenten der Luft sind hier nicht berücksichtigt worden, weil sie nur in so geringem Maasse vorhanden sind, dass ihr Einfluss der Genauigkeit der Methode gegenüber gar nicht in Betracht kommt.

Da alle Bewegungen als adiabatische vor sich gehen, verhalten sich die in der Pfeife herrschenden Drucke p , p' zu den ihr zugehörigen Dichten ϱ , ϱ' :

$$\frac{p}{p'} = \left(\frac{\varrho}{\varrho'} \right)^k,$$

wobei

$$k = \frac{C_p}{C_v} = 1,41$$

oder

$$\log \left(\frac{p}{p'} \right) = k \log \left(\frac{\varrho}{\varrho'} \right),$$

oder, wenn wir die Dichte und den Druck der ruhenden Luft als Einheit annehmen:

$$\log p' = k \log \varrho'.$$

Setzen wir:

$$p' = 1 + \Delta p$$

$$\varrho' = 1 + \Delta \varrho.$$

wobei wir, wie stets in der Theorie der Schwingungen, Δp und $\Delta \varphi$ als so klein annehmen, dass wir ihre Quadrate vernachlässigen können, so folgt:

$$\Delta p = k \Delta \varphi.$$

Wir müssen also alle Dichtenunterschiede mit 1,41 multiplizieren, um die Druckunterschiede zu erhalten.

Diese Berechnungsweise ist in der That für alle Töne von normaler Stärke vollständig erlaubt. Für die stärksten Töne, bei welchen das Quadrat der Dichtenunterschiede sich bemerkbar macht, treten in der Methode selbst schon solche Fehler hervor, dass eine genauer durchgeführte Berechnung doch ohne Werth sein würde.

Es setzt jedoch diese Berechnung die genaue Kenntniss der Wellenlängen des Lichtes voraus, welche auf das photographische Papier bevorzugt wirksam waren.

Ein anderer sehr einfacher und sicherer Weg führt auch zur Ermittlung der Druckänderungen, wobei die Kenntniss der wirksamen Wellenlängen überflüssig ist. Dieser Weg ist der folgende:

Es wurde die Pfeife, deren Druckänderung im Knoten untersucht werden sollte, an ihrer Lippe vollständig verschlossen und Luft in derselben comprimirt. Das Wassermanometer, welches früher den Anblasedruck bestimmte, wurde jetzt zur Ermittlung des Druckes der in der Pfeife comprimirt Luft mit einem Kathetometer ausgewerthet. Zu gleicher Zeit (d. h. ehe der Druck in der Pfeife sich verändert hatte), wurde eine photographische Aufnahme der durch die Compression verschobenen Interferenzstreifen vorgenommen. Um eine Marke zu haben, auf welche sowohl die ruhenden, als auch die durch Compressionen verschobenen Streifen bezogen werden konnten, war ein feiner Draht quer über den Spalt gespannt. (Auf diese Weise ist die feine weisse Linie entstanden, welche die Photographien an ihrem oberen Ende durchzieht). Mittels einer Theilmaschine wurde nun die Streifenverschiebung gemessen und der Druck bestimmt, welcher die Verschiebung der Interferenzfigur um eine ganze Streifenbreite hervorbringt. Nachdem dieser ermittelt war, wurde die Entfernung zwischen Wellenberg und Wellenthal der Schwingungs-

curven bestimmt. Obschon die Ränder der Interferenzstreifen immerhin verschwommen sind, so lässt sich doch der Faden des Mikroskops auf der Theilmaschine sehr genau auf die Mitte zwischen zwei schwarze Curven einstellen.

Die nach dem eben beschriebenen Verfahren gefundenen Werthe für den Druckunterschied bei der Verschiebung um eine Streifenbreite sind offenbar bei solchen Zuständen gewonnen, welche eine vollständige Ausgleichung der durch die Compression bez. Dilatation erhaltenen Wärmemengen zulassen. In der Pfeife dagegen gehen die Druckänderungen so rasch vor sich, dass eine Wärmeabgabe nicht stattfinden kann. Es sind daher auch hier die erhaltenen Dichtigkeitsunterschiede noch mit 1,41 zu multipliciren, um die wirklichen Druckunterschiede zu erhalten.

In der folgenden Tabelle sind die Maximaldruckunterschiede in dem Knoten der vorhin erwähnten Pfeife nach der zuletzt beschriebenen Methode angeführt.

Anblasedruck in Millimetern Wasser	Druckunterschied im Knoten in Atmosphären
60	0,00866
80	0,01175
100	0,01435
120	0,01932
220	0,02113
240	0,02712
280	0,03548
noch stärker	0,04531

Diese Werthe stimmen mit denen von mir nach einer anderen Methode¹⁾ gefundenen soweit überein, als sich bei verschiedenen Pfeifen Vergleiche ziehen lassen; das Maximum liegt bei $\frac{1}{33}$ Atmosphäre. Töpler und Boltzmann hatten $\frac{1}{30}$, Kundt $\frac{1}{10}$ Atm. bei starkem Anblasen gefunden.

Die Schwingungscurven einer gedackten Kirchenorgelpfeife (B) sind den vorhergehenden sehr ähnlich, weshalb die beigelegten Curven nur auf wenige Proben beschränkt sind. Die Pfeife hatte folgende Dimensionen:

1) A. Raps, l. c.

Länge 400 mm, Querschnitt 53 mm², Breite der Mundöffnung 53 mm, Höhe der Mundöffnung 25 mm.

Nr. 16 und 17 entsprechen einem Anblasedruck von 30 bez. 60 mm Wasser. Es sind nur einfache Bewegungsformen; der Ton der Pfeife war hierbei recht dumpf. In Nr. 18 (80 mm Anblasedruck) sind Thäler und Berge bedeutend spitzer. Das Ohr vernimmt auch schon eine ganze Reihe von Obertönen. In Nr. 19 (100 mm Anblasedruck) tritt die Duodecime deutlich hervor, was noch mehr der Fall ist in Nr. 20 und 21 (240 bez. 300 mm Anblasedruck). Noch stärker angeblasen ergibt die Pfeife die Schwingungsfigur Nr. 22. Die Phasenverschiebung des dritten Partialtones ist bei allen Anblasedrucken constant und derjenigen der zuerst untersuchten Pfeife annähernd gleich. Die zuletzt untersuchte Pfeife konnte nur durch einen sehr starken Druck zum gänzlichen Umschlagen in den Oberton gebracht werden.

Die Schwingungsfiguren der dritten untersuchten Pfeife (C) sind von den bisher betrachteten Figuren, welche einander ziemlich ähnlich waren, sehr verschieden. Die Dimensionen dieser, von dem Orgelbauer Appun gebauten Pfeife (C) sind folgende:

Länge 644 mm, Querschnitt 65 mm², Höhe der Mundöffnung 15 mm, Breite der Mundöffnung 65 mm.

Die Pfeife ist also im Verhältniss zu ihrem Querschnitte bedeutend länger, als die beiden bisher untersuchten. Bei schwachem Anblasen (40 und 60 mm Wasser) kommen die Figuren Nr. 23 und 24 zu Stande. Der Ton der Pfeife ist matt und farblos. Bei einem Anblasedruck von 100 bez. 120 mm Wasser (Nr. 25 und 26) scheinen die Schwingungscurven aus fast geradlinigen Strecken zu bestehen.

Es deutet dies auf eine Discontinuität in der Bewegung hin, welche in ähnlicher Form schon von Töpler und Boltzmann¹⁾, beobachtet wurde; bei genauerer Ausmessung zeigt sich jedoch, dass die Strecken nicht ganz geradlinig sind; man kann dies auch mit blossem Auge erkennen, wenn man die Schwingungscurven von der Seite ansieht, sodass dieselben verkürzt erscheinen. Alsdann sieht man deutlich die von dem dritten Partialton hervorgebrachte Einbiegung der geraden Linie. Bei stärkerem

1) Töpler u. Boltzmann, l. c.

Anblasen (140, 160 und 260 mm Wasserdruck) erschienen die Figuren Nr. 28 und Nr. 28. Hier tritt nicht etwa eine noch discontinuirlichere Bewegung hervor, wie man nach den Versuchen von Töpler und Boltzmann hätte erwarten können, sondern der dritte Partialton erscheint ganz deutlich über dem Grundtone gelagert. Im Gegensatz zu den Schwingungsfiguren der beiden zuerst untersuchten Pfeifen, in welchen die Verdichtungsmaxima des Grundtones mit denen des dritten Partialtones ungefähr zusammenfielen, fällt hier das Verdichtungsmaximum des Grundtones mit dem Minimum des Obertones zusammen.

Es tritt hier deutlich hervor, dass sich die Phasen der Obertöne in Bezug auf den Grundton nicht ändern. *Ueberhaupt geht aus den bisher gemachten Versuchen hervor, dass die Phasenverschiebung zwischen Grund- und Obertönen für einen gewissen Anblasedruck unter sonst gleichen Verhältnissen immer dieselbe bleibt.* — Steigert man bei dieser Pfeife den Druck über 240 mm, so schlägt die Pfeife in den Oberton über (Fig. Nr. 30). Jetzt sind recht viele und hohe Obertöne hörbar.

Recht auffallend klein sind die Druckunterschiede dieser letzten Pfeife gegenüber den vorher gefundenen, wie ein Blick auf die Curven lehrt. Auch schlägt die zuletzt untersuchte Pfeife bei einem viel geringeren Anblasedruck in den zweiten Oberton über. Dies rührt sowohl von der grossen Länge dieser Pfeife im Verhältnisse zu ihrem Querschnitt, als auch von der geringen Höhe der Mundöffnung und des ausströmenden Luftblattes her.

§ 2.

Bewegung der Luft in offenen Orgelpfeifen.

Die Untersuchung offener Orgelpfeifen gestaltet sich nicht so einfach, wie die der gedackten. Denn während am geschlossenen Ende einer gedackten Pfeife der Grundton und alle ungeradzahligten Obertöne einen Knoten haben und die Druckvariation in diesem gemeinsamen Knoten von dem Vorhandensein, der Stärke und den Phasen aller vorhandenen Obertöne Rechenschaft ablegt, haben bei einer offenen Pfeife nur der Grundton und

die ungeraden Partialtöne den Ort gemeinsamer Knoten in der Mitte liegen. Die Knoten der geraden Partialtöne fallen dagegen nicht zusammen.

Durch folgende Anordnung ist es jedoch möglich, den Einfluss der wichtigsten Obertöne bis zu einem bestimmten Grade zu ermitteln. Betrachten wir Fig. 4, so sehen wir die Knoten des Grundtones und sämtlicher ungerader Partialtöne in AA' zusammenfallen und die der wichtigsten geraden Partialtöne in den Raum BC fallen, welcher wenig grösser ist als $\frac{1}{4}$ Wellenlänge des ersten Obertones. Wenn man jetzt einen der beiden interferierenden Strahlen parallel zur Längsrichtung der Pfeife durch den Raum CB senden würde

(Fig. 5), so erhielte man eine Schwingungscurve; welche von allen Vorgängen in der Pfeife ein ziemlich richtiges Bild entwirft. Zu beachten ist nur, dass von dem fünften Partialtone aufwärts sich in der Pfeife Schwingungen ausbilden können, welche $2a$ Knoten innerhalb des Raumes BC haben. (Hierbei kann a alle Zahlen von $1 - \infty$ durchlaufen.) Die beiden (oder die $2a$) Knoten sind aber in entgegengesetzter Druck-

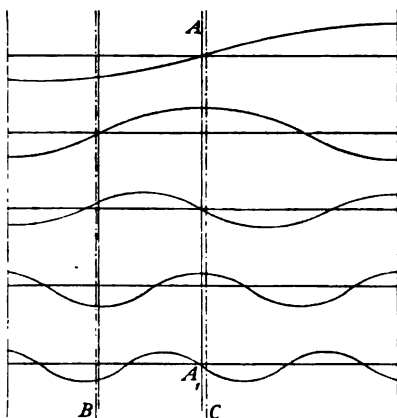


Fig. 4.

phase, d. h. wenn sich der eine in dem Maximum seiner Verdichtung befindet, hat der andere das Maximum seiner Verdünnung. Lässt man nun durch beide Knoten hintereinander den Lichtstrahl des Interferentialrefractors gehen, so compensiren sich die Wirkungen der Knoten und es findet keine Streifenverschiebung statt. Es fallen also alle die Partialschwingungen aus der Schwingungsfigur heraus, welche $2a$ Knoten innerhalb des Raumes BC haben. Um den Lichtstrahl in der eben angegebenen Weise durch die Pfeife senden zu können, wurde eine doppelt gebrochene Pfeife angewandt, welche solche Dimensionen besass, dass der Knoten des Grundtones in der Nähe von B (Fig. 5), der des ersten Obertones

bei *C* lag. Dementsprechend musste der Lichtstrahl sämtliche Knotenflächen, welche zwischen *BC* lagen, passieren. Die auf solche Weise erhaltenen Schwingungscurven können allerdings nur ein genähertes Bild von den Vorgängen in der Pfeife geben. Dieselbe Pfeife wurde alsdann in der Weise untersucht, dass der Lichtstrahl quer durch die Mitte der Pfeife hindurchging, an welcher Stelle der Grundton und die ungeraden Partialtöne ihre Knoten haben.

Die hierzu verwandte Pfeife hatte die Tonhöhe *d*.

Die Fig. Nr. 31 zeigt die Schwingung bei einem Anblasedruck von 80 mm Wasser. Es ist hierbei schon deutlich der Einfluss von Obertönen ersichtlich, da die Bewegungsform von der reinen Sinusschwingung abweicht. In Nr. 32 und 33

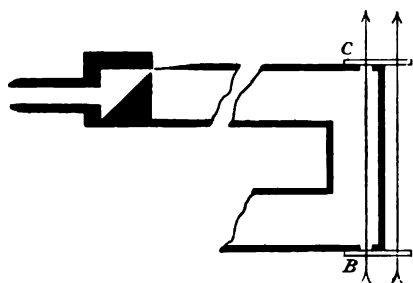


Fig. 5.

(150 und 200 mm Anblasedruck) tritt dies noch mehr hervor. In Nr. 35 (300 mm Anblasedruck) gleicht die Luftbewegung derjenigen einer nahe am Ende gestrichenen Saite. Das Ohr vernimmt eine ganze Reihe von Obertönen; der Klang ist demjenigen eines Violoncells auffallend ähnlich.

Bei einem Drucke von 200 und 250 mm (Fig. Nr. 36 und 37) macht sich der erste Oberton sehr bemerkbar.

Die Photographien, welche erhalten wurden, als der Lichtstrahl quer durch die Mitte der Pfeife geschickt wurde, sind in Fig. Nr. 38 (Anblasedruck 80 mm), Nr. 39 (120 mm), Nr. 40 (160 mm), Nr. 41 (200 mm), Nr. 42 (300 mm), Nr. 43 (350 mm) dargestellt. Auffallend ist hierbei, dass der zweite Partialton, welcher ganz in der Nähe der beobachteten Stelle einen Schwingungsbauch haben muss, so starke Druckwechsel in der Periode des zweiten Partialtones hervorruft. In Nr. 42 und 43 ist der Einfluss des zweiten Partialtones gar nicht zu verkennen. Es muss also auch hier dieser Oberton noch ganz merkliche Druckvariationen hervorrufen. Um die Schwingungscurven offener und gedackter Pfeifen unter denselben Bedingungen des Anblasens untersuchen zu können, wurden die

beiden gedackten Pfeifen, welche in § 1 mit *B* und *C* bezeichnet waren, nunmehr als offene benutzt und der Lichtstrahl durch den Knoten des Grundtones geschickt. Die Curven der langen offenen Pfeife (*C*) zeigen das nämliche Verhalten der soeben beschriebenen; auch hier ist eine relativ grosse Druckvariation in der Periode des zweiten Partialtones, welcher unweit dieser Stelle einen Bauch besitzen muss, bei starkem Anblasen bemerkbar. Die andere Pfeife (*B*) musste sehr stark angeblasen werden (140 mm Wasser), ehe sie einen Ton hervorbrachte. Die Schwingungscurven zeigen Nr. 44 (140 mm Anblasedruck), Nr. 45 (160 mm), Nr. 46 (200 mm), Nr. 47 (300 mm) und Nr. 48 (350 mm). Von Nr. 46 machen sich schon eine ganze Reihe von Obertönen bemerkbar (in der Figur sowohl wie für das Ohr). Nr. 46—48 haben wiederum mit den Schwingungscurven gestrichener Saiten eine sehr grosse Aehnlichkeit; nur sind die Ecken ein wenig abgerundet.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Maximaldruckunterschiede im mittleren Knoten der offenen Pfeife (*B*) angegeben.

Anblasedruck in Millimetern Wasser	Druckunterschied im Knoten in Atmosphären
140	0,00451
160	0,00682
200	0,01749
noch stärker	0,03971

Die Untersuchung offener Pfeifen musste über folgende Verhältnisse Auskunft geben. Im Innern der Pfeife ist ausser der oscillirenden Luftbewegung auch ein continuirlicher Luftstrom vorhanden, welcher je nach der Stellung des Mundstückes sich sowohl in der einen als auch in der anderen Richtung bewegen kann. Von vornherein war es nun gar nicht ausgeschlossen, dass die Interferenzstreifen durch eine derartige Luftbewegung so undeutlich gemacht würden, dass ein scharfes Bild überhaupt nicht mehr zu erhalten war. Auf derartige Schwierigkeiten ist Mach¹⁾ in der That gestossen; um dieselben zu umgehen, hat er bei seinen Untersuchungen

1) Mach, l. c.

eine dünne Membran über das offene Ende einer Pfeife gezogen. Diese Membran machte die Oscillationen der Luft mit, einen dauernden Luftzug dagegen verhinderte sie. Alle vorliegenden Schwingungscurven offener Pfeifen sind ohne ein derartiges Schutzmittel erhalten und keine derselben ist verwaschener, als die Curven der gedackten Pfeife.

Dies war um so wichtiger, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, Dichtigkeitsänderungen in der tönenden freien Luft auch dann noch beobachten zu können, wenn solche unter Umständen nicht zu vermeidende Luftströmungen vorhanden sind.

§ 3.

Bewegung der Luft in Zungenpfeifen.

Die Methode wurde auch zur Untersuchung der Luftbewegung in Zungenpfeifen angewandt. Eine Zungenpfeife *A*

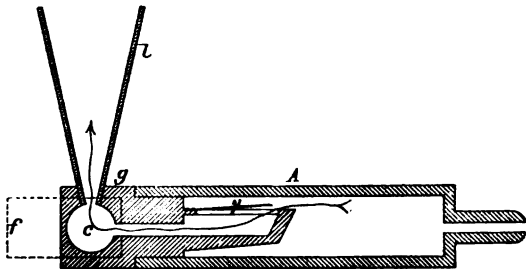


Fig. 6.

(Fig. 6) mit metallener, durchschlagender Zunge wurde dicht hinter der Zunge durchbohrt und die so entstandenen Oeffnungen *c* durch zwei Planparallelgläser *f* unter Berücksichtigung der oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln verschlossen. In die Oeffnung *g* konnten verschiedene Ansatzröhren eingesetzt werden. Der eine Lichtstrahl wurde dicht hinter der Zunge durchgeführt, weil dort nach der Theorie das Maximum der Druckschwankung zu erwarten war. Diese Zungenpfeife ergab angeblasen den Ton (klein) *c*, dessen Höhe sich durch aufgesetzte Röhren und stärkeres Anblasen sehr wenig änderte. Die Pfeife sprach bei einem Wasserdruck von 80 mm an.

Fig. Nr. 49 zeigt die Schwingungsform der Zungenpfeife bei diesem Anblasedrucke, nachdem bei *g* ein kegelförmiges

350 mm langes Papprohr l aufgesetzt war. Man sieht sofort den principiellen Unterschied zwischen der Luftbewegung in Flöten- und Zungenpfeifen. Werden die ersteren schwach angeblasen, so zeigt ihre Luftbewegung sehr einfache Formen, welche fast nur die Sinusschwingung des Grundtones enthalten. Höchstens ist der Einfluss des zweiten oder dritten Partialtones noch eben bemerkbar. Hier sehen wir dagegen, dass schon bei schwachem Anblasen der zweite und fünfte Partialton deutlich hervortritt. Diese Schwingungsform ändert sich bei stärkerem Anblasen nicht wesentlich.

Fig. Nr. 50 zeigt die Luftbewegung bei 100 mm Anblasedruck, Nr. 51 bei 180 mm. In dieser Figur sind die Ecken schon bedeutend mehr zugespitzt. Das Ohr vernahm eine ganze Reihe hoher Obertöne. Bei noch stärkerem Anblasen zeigten sich die Curven Nr. 52 und 53.

Um sicher zu sein, dass die in dieser Pfeife gefundene Form der Luftbewegung nur durch die Luftstöße und nicht etwa durch die Art der Zungenbewegung selbst hervorgerufen seien, wurde die Zunge photographirt während die Pfeife tönte.

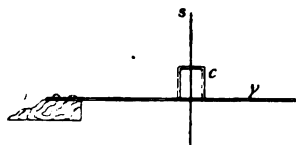


Fig. 7.

Zu diesem Zwecke waren die Pfeifenwände nahe bei der Zunge mit zwei Glasfenstern versehen, welche das Spiel der Zunge zu beobachten gestatteten. Es wurde an verschiedenen Stellen der Zunge γ (Fig. 7) ein kleines Reiterchen c aus Papier geklebt, welches die in der Figur gezeichnete Form hatte. Die Schwingungen der immerhin schweren Metallzunge wurden hierdurch gar nicht beeinflusst. In der Ebene dieses Reiterchens wurde nunmehr das reelle Bild s eines stark beleuchteten Spaltes entworfen. Dieses Bild wurde mittels einer Linse auf eine rotirende Trommel projicirt, welche photographisches Papier trug.¹⁾ Die so erhaltene Photographie der Zungenbewegung zeigte, dass die Zunge eine ganz einfache

1) Dieselbe Versuchsordnung war früher zur Photographie der Saitenschwingungen (O. Krigar-Menzel u. A. Raps, l. c.) angewandt worden. Man braucht sich nur an der Stelle der schwingenden Saite den horizontalen Steg des Reiterchens c zu denken.

pendelartige Schwingung ausführt. Auch v. Helmholtz¹⁾ hat die Bewegung einer tönenden Zunge mit dem Vibrationsmikroskop untersucht und eine einfache Bewegungsform derselben gefunden.

Bekanntlich ist die Grösse und Form des Aufsatzrohres einer Zungenpfeife von dem grössten Einflusse auf die Art ihrer Luftbewegung, weil die Obertöne verstärkt werden, welche dem Eigentone des Aufsatzrohres entsprechen. Um die Aenderung verschiedener Ansatzröhren zu untersuchen, wurden mannichfach geformte Röhren auf die eben erwähnte Zungenpfeife aufgesetzt. Es zeigte sich, dass die geringste Aenderung der Grösse sowohl wie der Form des Aufsatzrohres von ganz bedeutendem Einfluss auf die Art der Luftbewegungen war. So wurden die Fig. 54, 55, 56 und 57 von derselben Pfeife (bei einem Anblasedruck von 100, 110, 200 und 240 mm) erhalten, nachdem ein anderes kegelförmiges Papprohr (von 960 mm Länge, 120 mm oberem, 15 mm unterem Durchmesser) aufgesetzt war.

Aus den bisher betrachteten Schwingungsformen geht hervor, dass bei kegelförmigen Röhren sowohl gerade wie ungerade Partialtöne verstärkt werden. Die Theorie der Luftbewegung in Zungenpfeifen kommt zu einem hiermit übereinstimmenden Resultate, da sie zeigt, dass kegelförmige Röhren alle die Töne verstärken, für welche die ganze Länge des Kegels (gerechnet bis zu seiner in Wirklichkeit nicht vorhandenen Spitze) ein Vielfaches der halben Wellenlänge ist.

Ich habe auch den Einfluss cylindrischer Ansatzröhren untersucht und für ein Glasrohr von 470 mm Länge und 26 mm Durchmesser die Fig. Nr. 58 und 59 (bei einem Anblasedrucke von 200 bez. 230 mm) gefunden. Der Einfluss des zweiten Partialtones ist in dieser Schwingungsform ganz bedeutend. Die Theorie der Zungenpfeifen verlangt für cylindrische Ansatzröhren dagegen eine Verstärkung der ungeraden Partialtöne. Bei diesen Versuchen ist jedoch eine sehr schwere Metallzunge verwandt worden, welche wegen ihrer grossen Masse den Schwingungen der Luft nicht willig folgt. Daher kann auch die Theorie der Luftbewegung in cylindrischen

1) v. Helmholtz, Lehre von Tonempfindungen. 4. Aufl. p. 166.

Röhren auf den vorliegenden Fall nicht ohne weiteres angewandt werden.

Wurde die Ansatzröhre ganz entfernt, so konnten Druckänderungen dicht bei der noch ganz vernehmbar tönenden Zunge nicht beobachtet werden.

Fig. Nr. 60, 61 und 62 zeigen noch die Luftbewegungen in anderen Zungenpfeifen. Aus diesen Figuren kann man auf den ersten Blick ersehen, wieviel verwickelter und discontinuirlicher die Luftbewegung in Zungenpfeifen vor sich geht, als in Flötenpfeifen, selbst bei schwachem Anblasen.

Auch die Luftbewegung in einem kegelförmigen Rohr, welches mit dem Munde angeblasen werden konnte, wurde untersucht.

Fig. Nr. 64 zeigt die Luftschwingung der oben erwähnten langen Pappröhre, die auf den zweiten Partialton angeblasen, die Tonhöhe *d* hatte. Der Ton hatte grosse Aehnlichkeit mit dem des Waldhornes. Man erkennt sofort, dass der Klang aus einer Reihe mit dem Quadrate ihrer Ordnungszahl an Stärke abnehmender Partialtöne zusammengesetzt ist.

Zu einem gleichen Resultate gelangte v. Helmholtz¹⁾ auf synthetischem Wege; er fand den Klang einer Reihe harmonisch abgestimmter Gabeln dem des Waldhornes sehr ähnlich.

Der bei vorliegender Untersuchung angewandte Interferentialrefractor liess wegen der die beiden Spiegel verbindenden Grundplatte eine Untersuchung der Luftbewegung im Innern von Blasinstrumenten nicht zu. Durch eine einfache Umänderung des Refractors könnte jedoch dieser Umstand beseitigt werden und die Methode dürfte dann vielleicht ausreichen zur Entscheidung der Frage, welche und wie starke Obertöne den Klang der verschiedenen Blasinstrumente bedingen. .

§ 4.

Schallschwingungen in freier Luft.

Nachdem sich die Methode auch bei Zungenpfeifen bewährt hatte, schien es wünschenswerth, zu untersuchen, ob sie auch die Art von Luftbewegungen wiedergibt, welche durch

1) v. Helmholtz, l. c.

unseren Kehlkopf hervorgerufen werden. Es wurden mannichfache Versuche ausgeführt derart, dass in Räume von sehr verschiedener Gestalt und Volumen hineingesungen und die Schwingungsform der Luft in diesen Räumen aufgezeichnet wurde. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die Form und Grösse dieser Räume von bedeutendem Einfluss auf die Art der Schwingungen waren; demnach konnten auf diese Weise einwurfsfreie Resultate nicht erhalten werden. Es wurde daher, um von allen Resonanzerscheinungen frei zu werden, versucht, die Schallbewegung in der freien Luft aufzuzeichnen.

Es war hierbei von vornherein zu fürchten, dass die

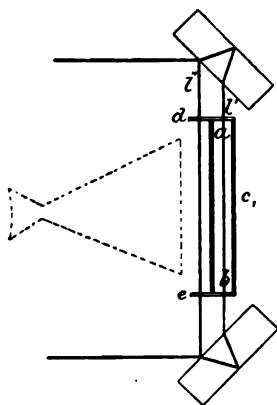


Fig. 8.

Interferenzstreifen durch den warmen Athem eine beträchtliche Verschiebung und Verwaschung erleiden würden. Diese Verschiebung ist jedoch, wie sich herausgestellt hat, auf die Resultate von keinem nachtheiligen Einfluss. Bei manchen Schwingungsfiguren sieht man deutliche Abweichungen der Streifen von ihrer Ruhelage.

Diesen verschobenen, jedoch völlig scharfen Curven ist die akustische Schwingung superponirt.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Ein Luftraum ab (Fig. 8)

wurde von einer Metallröhre c_1 eingeschlossen, welche auf beiden Seiten die gläsernen Planparallelplatten d, e trug.¹⁾ Das Lichtbündel l des Interferentialrefractors durchsetzte nun den eingeschlossenen Raum ab , das Bündel l' die freie Luft. Wurde nun in einigem Abstände von dem Interferentialrefractor ein Ton erregt, so musste die Dichtigkeitsdifferenz zwischen der eingeschlossenen ruhenden und der tönenden Luft ein Auf- und Abbewegen der Streifen hervorrufen. Um einwurfsfreie Resultate zu erzielen, ist es eine nothwendige Forderung, dass die in der Röhre c_1 eingeschlossene Luft an der Bewegung der ausserhalb befindlichen tönenden gar nicht theilnimmt. Deshalb wurden die Wände des Metallrohres ziemlich

1) Die Länge des Rohres c_1 betrug 15 cm.

stark gewählt, sodass ein Mittönen der eingeschlossenen Luft unmöglich war. Auch ist die durch die Stimme erregte Luftbewegung nicht sehr stark, wie die nachfolgenden Resultate zeigen. Zunächst wurde die Schallbewegung in der freien Luft vor einem Sprachrohr untersucht, dessen Mündung 4—5 cm von dem Rohre c_1 entfernt war. Es zeigte sich hierbei, dass die Luftbewegung hinreichend gross war, um schon ganz deutliche Excursionen der Streifen zu ergeben. Hierauf wurde zu demselben Zwecke ein langes kegelförmiges Papprohr mit tiefem Eigentone benutzt. Selbstverständlich konnten die in die Röhren gesungenen Vocale auf ihre Uebereinstimmung mit der Klangfarbe der frei gesungenen Vocale mittels des Ohres geprüft werden. Merkliche Unterschiede konnten mit dem Ohre kaum festgestellt werden; ich glaube, dass die Unterschiede lange nicht so gross waren, als diejenigen, welche hervortreten, wenn Vocale von verschiedenen Personen unter sonst gleichen Bedingungen gesungen werden. Dennoch zeigen die Schwingungscurven Abweichungen voneinander, manchmal sogar recht erhebliche. Es ist daher von der Wiedergabe des sehr grossen, auf diese Weise erhaltenen Materials hier abgesehen worden, weil, wie gleich gezeigt wird, Schwingungscurven erhalten werden konnten, welche auch von den Resonanzeinflüssen des Sprachrohres frei sind.

Es zeigte sich nämlich, dass die Luftbewegung, welche man durch kräftiges Singen von Vocalen in der Nähe des Lichtstrahles l' erhält, Schwingungscurven hervorbringen kann, welche noch manche Einzelheiten wiedergeben und in vielen Fällen einen Schluss auf die physikalische Beschaffenheit des Vocals zu machen erlauben.

In den Fig. A_1 bis U , Taf. VI sind die Schwingungscurven für die Vocale a , o und u angeführt. Um die den Vocalen e , i und $ü$ eigenthümlichen Bewegungen wiederzugeben, ist die Empfindlichkeit der bis jetzt gewählten Versuchsanordnung noch nicht gross genug; diese Empfindlichkeit lässt sich aber höchst wahrscheinlich mit besseren Apparaten in einer später anzugebenden Art und Weise erreichen. Selbstverständlich sind die vorliegenden Curven noch nicht geeignet, eine auf mikrometrische Ausmessung gegründete Zerlegung in Partialschwingungen zu erfahren. Bei manchen tritt jedoch ein

Oberton so charakteristisch hervor, dass man seine Periode dennoch mit genügender Sicherheit angeben kann. Diejenigen Einzelheiten aber, welche sich erkennen lassen, sind namentlich auch in Bezug auf eine sehr wahrheitsgetreue Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse bemerkenswerth.

Die Vocale mussten allerdings mit sehr starker, angestrengter Stimme gesungen werden, um brauchbare Amplituden zu ergeben, und darf dieser Umstand nicht ausser Acht gelassen werden, wenn es sich um eine Vergleichung mit anderen Resultaten handelt.

Die Vocale wurden in *A-dur* und zwar von *a* (*a* der Normalstimmgabel = 435 Schwingungen) aufwärts bis *e'* und abwärts bis *fis* oder *gis* gesungen; nur in diesen Lagen hatte meine Stimme die nöthige Kraft.

Die Fig. *A*₁ bis *A*₉ zeigen die Luftbewegungen, welche durch Singen des Vocals *a* hervorgebracht werden. Fig. *A*₁ zeigt ausser dem Grundtone *a* den vierten Partialton besonders stark ausgeprägt, also *a''*, Fig. *A*₂ (auf *h* gesungen) den dritten Partialton also *fis''*, Fig. *A*₃ (auf *cis* gesungen) *gis''*, Fig. *A*₄ (auf *d'* gesungen) den Ton *a''*, in Fig. *A*₅ lässt sich ein besonders charakteristischer Ton ohne genauere Zerlegung in Partialschwingungen nicht erkennen; Fig. *A*₆ (auf *gis* gesungen) lässt neben dem aufflackernden Grundtone den vierten Partialton *gis''* deutlich erkennen, ebenso Fig. *A*₇ (auf *fis* gesungen) den Ton *fis''*, und Fig. *A*₈ (auf *f* gesungen) *f''*; schliesslich ist in Fig. *A*₉ (auf *c'* gesungen) der dritte Partialton *g''* deutlich vorherrschend.¹⁾

Es ergibt sich hieraus also, dass der Vocal *a* neben seinem Grundtone noch einen Oberton deutlich ausgeprägt besitzt, dessen Tonhöhe zwischen *f''* und *a''* schwankt.

Die Fig. *O*₁ und *O*₆ geben die Schwingungsfiguren des Vocals *o*, Fig. *O*₁ zeigt die Schwingung beim Singen dieses Vocals auf den Ton *a*; man erkennt deutlich fünf kleine Zacken über dem Grundtone, also den fünften Partialton *cis'''*, Fig. *O*₂ (auf *h* gesungen) zeigt das Vorhandensein der Doppel-octave *h''*. Die Fig. *O*₃ bis *O*₆ zeigen die Schwingungsformen,

1) In den verkleinerten Lichtdruckreproductionen sind die Einzelheiten nicht mehr so deutlich zu erkennen, wie in den Originalen.

wenn der Vocal *o* nacheinander auf die Noten *cis'*, *d'* und *e'* gesungen wird. Es sind hierbei die Obertöne (Doppeloctaven und Duodecime) *cis'''*, *d'''* und *h''* deutlich ausgeprägt. Demnach tritt bei lautem Singen des Vocals *o* ein Oberton heraus, dessen Tonhöhe von *h''* bis *d'''* liegt.

Die Schwingungscurven des Vocals *u* sind in den Fig. U_1 bis U_7 dargestellt. Auf *a* gesungen zeigt der Vocal *u* die Schwingungsform U_1 . Ueber dem Grundtone ist deutlich der dritte Partialton *e''* gelagert. In Fig. U_2 (auf *h* gesungen) ist die Octave *h'* deutlich, ebenso lagert die Octave *cis''* und *d''* über dem Grundtone in Fig. U_3 und U_4 (*u* auf *cis'* und *d'* gesungen). Fig. U_5 lässt keine Einzelheiten erkennen, in Fig. U_6 (*u* auf *gis* gesungen) ist wiederum die Octave *gis'* deutlich sichtbar. Eine merkwürdige Curve zeigt *u* auf *fs* gesungen; sie scheint aus zwei fast geradlinigen Strecken zu bestehen und ist durch eine aussergewöhnlich grosse Amplitude ausgezeichnet. Dies hat offenbar seinen Grund in einer sehr starken Resonanz der Mundhöhle auf den Ton *fs*. Einen hiermit sehr übereinstimmenden Ton findet auch v. Helmholtz¹⁾ für die Resonanzhöhe der Mundhöhle bei der Angabe eines dumpfen *u* nämlich *f*. Mit Ausnahme der Fig. U_7 , in welcher sehr viele Obertöne vorhanden sind, treten beim Singen des Vocals *u* der Oberton *gis'* — *e''* hervor.

Aus den hier vorliegenden Versuchsergebnissen geht hervor, dass die kräftig gesungenen Vocale a, o und u einen besonders stark ausgeprägten Oberton enthalten. Derselbe hat keine feste Ordnungszahl, sondern bei steigender Tonhöhe sinkt seine Ordnungszahl. Der Ton ist auch nicht von absolut fester Tonhöhe, sondern nimmt eine solche Höhe innerhalb eines gewissen Bereiches an, dass er harmonisch zum Grundton ist. Es zeigen zwar einige Vocalcurven periodische Veränderungen des Obertones und seiner Phase; dies dürfte jedoch mehr dem Umstande zuzuschreiben sein, dass meine nicht besonders geschulte Stimme die Klangfarbe des betreffenden Vocals schlecht festgehalten hat.

Die bisher erhaltenen Vocalcurven können noch keineswegs einen vollständigen Einblick in die Natur der Vocalklänge gewähren; sie sollen in erster Linie die Anwendbarkeit der

1) v. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen. 4. Aufl. p. 177.

vorliegenden Methode auch für so verwickelte Erscheinungen von Luftbewegungen darthun.

Die soeben angeführten Resultate, welche sich aus der Betrachtung der Vocalcurven ergaben, schliessen sich, soweit man aus denselben schon allgemeine Folgerungen ziehen will, sehr gut der von v. Helmholtz¹⁾ ausgesprochenen Ansicht über die Vocalklänge an. Nach v. Helmholtz sind in der Klangmasse, welche der Kehlkopf erzeugt, eine grosse Anzahl von Obertönen enthalten. Von diesen Obertönen wird nun einer (oder mehrere) durch die Resonanz der Mundhöhle besonders verstärkt, während andere wiederum abgedämpft werden. Die Mundhöhle hat für jeden Vocalklang eine bestimmte Tonhöhe stärkster Resonanz und es wird eine Verstärkung desjenigen Obertones angenommen, welcher mit dem Eigentone der Mundhöhle zusammenfällt oder ihm nahe kommt. Denn die Luft der Mundhöhle, welche eine geringe Masse und Dichtigkeit besitzt, gibt ihre empfangene Bewegung durch die Mundöffnung sehr schnell an die äussere Luft ab. Ausserdem ist sie begrenzt durch Wände, welche sehr unelastisch sind und viel innere Reibung besitzen; dadurch wird die Luftbewegung noch schneller gedämpft. Aus diesen Gründen kann aber die Mundhöhle auch einen Ton, der nicht genau mit ihrem Eigentone zusammenfällt, sondern nur während einiger Schwingungen mit demselben übereinstimmend oscillirt, sehr erheblich verstärken. Die Resonanz kann ebenso stark sein, als wenn die beiden Töne genau dieselbe Tonhöhe hätten. Daher können bei ein und derselben Mundstellung Töne, welche in der Scala ziemlich weit auseinanderliegen, noch eine Verstärkung erfahren.

Es kann also nach der Ansicht v. Helmholtz' der charakteristische Ton eines Vocals nicht von absolut fester Tonhöhe sein, weil es immer nur harmonische Obertöne sind, welche verstärkt werden. Ebenso wenig können aber auch die Vocale durch solche Partialtöne charakterisirt werden, welche eine bestimmte Ordnungszahl haben, sondern es muss angenommen werden, dass bei steigender Tonhöhe des Kehltones

1) H. v. Helmholtz, *Lehre von den Tonempfindungen*. 4. Aufl. p. 168.

die Ordnungszahl der durch die Mundhöhle verstärkten Obertöne herabsinkt.

In diesen allgemeinen Gesichtspunkten bestätigen die vorliegenden Vocalcurven die Helmholtz'sche Ansicht vollkommen; nicht so gut stimmt die aus denselben entnommene Höhe der charakteristischen Töne mit derjenigen überein, welche v. Helmholtz als Töne stärkster Resonanz der Mundhöhle für die einzelnen Vocale angibt. Diese sind nach v. Helmholtz für:

$A-a''$; $O-b'$; $U-f$ (bis f').

Hermann¹⁾ hat in seinen schönen photographischen Aufnahmen der Schwingungen von Phonographenplatten für den Vocal a den Ton e'' bis gis'' , für den Vocal o : cis'' bis e'' , für den Vocal u : c'' bis e'' (und einen zweiten Ton c' bis e') als charakteristisch gefunden.

Die in dieser Arbeit auseinandergesetzte Methode ist noch einer bedeutenden Verfeinerung fähig und die Amplituden der Curven lassen sich dann höchst wahrscheinlich so vergrössern, dass eine genaue analytische Zerlegung möglich wird.

Man kann nämlich (nach dem Vorgange von Faraday und Töpler) den Lichtstrahl mehrfach durch den zu untersuchenden Raum durchreflectiren und so die optische Weglänge bedeutend vergrössern. Die Versuchsanordnung ist dann die folgende: Die beiden Planparallelplatten bb' (Fig. 9) sind an ihren Innenflächen versilbert und ist die Versilberung an den Stellen dd' und ee'

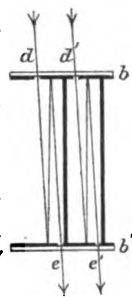


Fig. 9.

weggenommen, sodass die Lichtbündel ungehindert durchgehen können. Bei geeigneter Lage der Platten und passendem Einfallswinkel der Lichtbündel wird nun jeder der beiden Strahlen 3, 5... mal durch den Luftraum reflectirt werden. Hierdurch wird selbstverständlich die Excursion der Streifen bei gleicher Dichtigkeitsdifferenz der durchstrahlten Lufträume 3, 5... mal so gross, wie bei einmaliger Durchstrahlung, bez. wird bei gleich grosser Excursion der Streifen die Schärfe bedeutend

1) Hermann, Phonophotographische Untersuchungen, Pflüger's Archiv für Physiologie. 53. p. 1.

grösser werden. Bei einer gedackten Pfeife wurde eine derartige Anordnung getroffen; es wurden noch Streifenbilder erhalten, welche zum Photographiren hinreichend hell und deutlich waren. Fig. R_1 bis R_3 (Taf. VI) gibt solche an.

Es wurden auch Untersuchungen über die objective Existenz der Combinationstöne im freien Luftraume angestellt; hierfür zeigte sich jedoch die bisher angewandte Empfindlichkeit noch nicht gross genug; dahin zielende Versuche müssen bis später aufgehoben werden.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die hier beschriebene Methode eine einwurfsfreie Messung der objectiven Schallstärken gestattet; auch hierbei lassen sich fruchtbare Resultate erst bei Anwendung einer hinreichenden Empfindlichkeit erwarten.

Da die Einstellung schon bei einer einmaligen Durchstrahlung recht schwierig und mühselig ist, wenn der Refractor nicht ausgezeichnete Platten besitzt, so wird sie dies noch vielmehr bei mehrfachen Reflexionen, und es muss daher ein möglichst vollkommener Interferentialrefractor¹⁾ verwendet werden, wenn die vorhin beschriebene Verfeinerung der Methode wirklich angewandt werden soll; dann freilich dürfte die Methode im Stande sein, noch über manche hydrodynamische und akustische Frage Aufschluss zu geben.

Berlin, Physik. Inst. der Univ., Weihnachten 1892.

1) Höchst wahrscheinlich sind die Constructionen von Zehnder oder Michelson für diesen Zweck sehr geeignet.

2. *Leuchterscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electrischer Felder;* von H. Ebert und E. Wiedemann.

(Fortsetzung und Schluss von Wied. Ann. 50. p. 1.)

Nachdem wir in der vorigen Arbeit (vgl. diese Annalen 50. p. 1) eine Reihe für die Gasentladungen wichtiger allgemeiner Erscheinungen besprochen haben, gehen wir nun dazu über, die ausserordentlich mannigfaltigen Erscheinungen, wie sie in einem gasverdünnten Raume ohne Electroden in dem Spannungsfelde eines von regelmässigen schwach gedämpften Oscillationen geladenen Condensators zu Stande kommen, im einzelnen systematisch zu behandeln, und zwar wie sie auftreten 1. wenn die Entladungsräume zwischen den Condensatorplatten, also in dem axialen und homogensten Theile des Feldes sich befanden, oder 2. wenn sie in den äusseren Theilen des Feldes, also neben dem Condensator liegen. Bezüglich der genaueren Bestimmung dessen, was hier unter „zwischen“ und „neben“ zu verstehen ist, verweisen wir auf die Fig. 3 unserer ersten Abhandlung Wied. Ann. 48. p. 560.

Unsere Versuche haben sich auf sehr verschieden gestaltete Gefässe erstreckt: auf Kugeln, verschieden lange Cylinder mit ebenen Endflächen, conaxiale Doppelcylinder und parallelepipedische Gefässe aus ebenen Glasplatten.

Wir beginnen mit der Beschreibung der Versuche an Kugeln, da hier die störenden Einflüsse von Ecken und Kanten in der Begrenzung des Gasraumes zurücktreten.

I. Erscheinungen in gasverdünnten Räumen zwischen Condensatorplatten.

A. Kugel.

Einleitung.

Wir werden bei der *Kugel* die einzelnen Erscheinungen in der Weise eingehend behandeln, dass wir zunächst die typische Erscheinung besprechen und daran die verschiedenen

Phänomene anknüpfen, wie sie bei parallelen Platten und symmetrischer Stellung des Entladungsgefässes bei Aenderung der äusseren Bedingungen auftreten, nämlich zunächst qualitativ 1. bei Aenderung des Potentials, 2. bei Aenderung der Art der Ueberbrückung, 3. bei Aenderung des Plattenabstandes, 4. bei Aenderungen des Druckes und zwar mit zunehmendem Druck und mit abnehmendem Druck. Hierbei wird eine Reihe von Erscheinungen, die bei ganz niedrigem Druck auftreten, wie die Kathodenstrahlen, wenigstens beiläufig zu behandeln sein, wir werden hierbei auch den Einfluss des Plattenabstandes auf diese Erscheinung discutiren. Anschliessend hieran sollen die Phänomene besprochen werden, die auftreten, wenn die Condensatorplatten gegen einander geneigt sind und wenn die Entladungsgefässe nicht gleichweit von beiden Condensatorplatten abstehen, sowie wenn auf grössere Theile der Kugeloberfläche Metallbelege geklebt sind. 5. Bei Aenderungen des Gases im Entladungsraume; hierbei werden wir eine Reihe quantitativer Bestimmungen mittheilen. 6. Werden wir noch einiges über die fluorescenz-erregende Wirkung der leuchtenden Gase angeben. Bei den *anderen Gefässen* werden wir uns dann weit kürzer fassen können.

Beschreibung der typischen Erscheinung. Die typische Erscheinung bei der Kugel (Fig. 13, Taf. 1) ist symmetrisch zu der Medianebene. Zunächst den Condensatorplatten T_1 und T_2 liegt je eine blaue Glimmlichtschicht g_1 und g_2 . Die Begrenzung derselben nach der Kugel zu ist eine Kalotte, die aber die Glasoberfläche nicht vollkommen berührt, sondern von ihr durch je einen dunklen Raum d_1 und d_2 getrennt ist; an das Glimmlicht schliesst sich je ein dunkler Raum n_1 und n_2 , der sogenannte Trennungsraum¹⁾, der nach der Glimmlichtschicht hin nicht scharf begrenzt ist; er trennt die letztere von röthlichem Licht u , das dem sogenannten positiven Licht entsprechen würde; dasselbe ist durch eine den Platten parallele Ebene scharf von dem Trennungsraume getrennt.

Der Abstand der Lichterscheinung von der Kugeloberfläche ist in der Medianebene breiter, als an den Condensatorplatten;

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 157. 1883.

die grosse Axe der Lichterscheinung liegt bei der typischen Erscheinung in der Axe des Condensators; wir haben eine einem verlängerten Rotationsellipsoid entsprechende Erscheinung, wie es auch die Figur zeigt.

1. Einfluss des Potentials auf die typischen Erscheinungen.

Die typischen Erscheinungen kommen bei der Kugel und ebenso bei allen anderen Entladungsgefässen zur Ausbildung bei einem gewissen nicht zu hohen Potential am Endcondensator, also einer nicht zu grossen Funkenstrecke am primären Condensator. — Geht man von der günstigsten Funkenstrecke zu immer kleineren über, so zieht sich das Glimmlicht immer mehr und mehr zurück, das röthliche Licht dehnt sich aus, bis es zuletzt den ganzen Raum erfüllt, ohne scharfe Grenzen zu zeigen; zuletzt verschwindet es. — Mit wachsender Funkenstrecke entwickelt sich das Glimmlicht mehr und mehr, bis es schliesslich das röthliche Licht ganz verdrängt.

Bemerkenswerth ist wie vor allem die Entwicklung des *Glimmlichtes* durch die Höhe der Potentialschwankungen bedingt ist.

2. Einfluss der Art der Ueberbrückung auf die typische Erscheinung.

Die typische Erscheinung tritt scharf und deutlich nur dann auf, wenn die Lecher'schen Drahtsysteme in dem Hauptknoten überbrückt sind. Verschiebt man die Brücke von dem Knoten fort, sodass nicht mehr eine vollkommene Consonanz zwischen den verschiedenen Theilen des Drahtsystemes besteht, so verschwinden die scharfen Grenzen, das röthliche Licht dehnt sich aus, bis es zuletzt fast den ganzen Raum erfüllt.

Die typische Erscheinung tritt auch nur wenig scharf auf, wenn man die Drähte für andere Knotensysteme als dasjenige des Hauptknotens überbrückt. Liegt gar keine Brücke auf, so ist das Licht bläulich, das dann beim Auflegen der Brücke röthlich wird. Dass bei Ueberbrückung die Helligkeit eine weit grössere ist, als ohne Ueberbrückung, haben wir schon mehrfach hervorgehoben.

3. Einfluss des Plattenabstandes auf die typische Erscheinung.

a) *Gleichmässige Entfernung beider Condensatorplatten.* Bei allmählicher Entfernung der beiden Condensatorplatten voneinander wird die Glimmlichtschicht dünner und verschwindet zuletzt ganz; zugleich rücken die Grenzflächen des sog. positiven Lichtes nach den Condensatorplatten vor und erfüllen zuletzt den ganzen Raum. Indess berührt die positive Lichtmasse an keiner Stelle die Kugeloberfläche, sondern sie schwebt in letzterer wie ein glühender Ball.

Einige Zahlen mögen die Schnelligkeit des Vorrückens erläutern (über die Messmethode vgl. p. 5). Hierbei bedeutet: a den Abstand der Condensatorplatten von den Aussenwänden der Kugel, γ die Entfernung, bis zu der die Glimmlichtstrahlen vordringen von der Innenwand aus gerechnet, ν den Abstand der Grenze des röthlichen Lichtes von der Innenwand, also $\nu - \gamma$ die Breite des dunklen Trennungsraumes zwischen beiden (vgl. auch Fig. 13).

a	γ	ν	$\nu - \gamma$
1 mm	9	16,5	7,5
3	6	12	6
5	4	10	6
8	2	7	5

Bei dem Entfernen der Condensatorplatten von einander wurde die Brücke so nach dem Hauptcondensator hin verschoben, dass immer völlige Resonanz vorhanden und damit die Erscheinung immer möglichst scharf und hell war.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, wie sich das röthliche Licht beim Entfernen der Platten immer mehr ausdehnt und das Glimmlicht sich immer mehr verkürzt, wobei aber der dunkle Trennungsraum nur verhältnissmässig wenig von seiner Breite $\nu - \gamma$ einbüsst. Bei $a = 0$, d. h. anliegenden Platten, durchsetzen sehr helle blaue Glimmlichtstrahlen fast die ganze Kugel und verdrängen das röthliche Licht ziemlich vollständig; das andere Extrem ist bei a gleich ca. 16 mm erreicht; Glimmlicht ist nicht mehr zu bemerken und die ganze Kugel ist mit dem röthlichen Licht erfüllt, welches dann aber von seiner Helligkeit sehr viel eingebüsst hat und mehr blassweisslich erscheint. Es ist von den Wänden überall durch einen etwa 2 mm weiten Zwischenraum getrennt.

b) *Ungleichmässige Entfernung der Condensatorplatten.* Eine eigenthümliche mit anderen Phänomenen eng zusammenhängende Erscheinung wird beobachtet, wenn man in den Stadien, wo die typische Erscheinung auftritt, die eine Condensatorplatte T_1 ziemlich nahe an die Kugel stellt und die andere T_2 ursprünglich weit entfernte derselben nähert.

Haben ursprünglich die Flächen ν_1 und ν_2 (Fig. 13) eine bestimmte Lage, so entwickelt sich in dem Momente, in dem T_2 der Kugel sehr nahe kommt, an der ihr zugewandten Seite der Kugel das Glimmlicht sehr stark und ν_2 wird zurückgedrängt, zugleich entwickelt sich aber auch das Glimmlicht an T_1 , seine Grenze rückt nach der Medianebene vor und drängt dadurch ν_1 nach der Medianebene zurück. Es ist als ob die an T_2 sich entwickelnden Glimmlichtstrahlen eine anziehende Wirkung auf die Glimmlichtstrahlen an T_1 ausübten oder die Entstehung derselben beförderten. Die kleine, durch die Annäherung bedingte Aenderung in der Feldstärke kann die Erscheinung nicht allein bedingen.

Steht eine Condensatorplatte der Kugel näher als die andere, so werden die Erscheinungen unscharf. Deutliche Glimmlichtbildungen und der dunkle Raum sind nur noch in der der näheren Platte entsprechenden Kugelhälfte zu unterscheiden. Dabei geht stets röthliches Licht auch in das in der Medianebene der Kugel liegende Ansatzrohr hinein, und zwar immer nur von der Kugelhälfte aus, welcher die Condensatorplatte *näher* steht. Bei kleinen Abständen oder Berühren der Platte ist diese letztere Erscheinung besonders deutlich: die weit vordringenden bläulichen Glimmlichtstrahlen drängen dann gewissermaassen das röthliche Licht in das Ansatzrohr.

Bei schräg zu der verticalen Medianebene liegenden Condensatorplatten dringt ebenfalls röthliches Licht in das Ansatzrohr ein, dabei aber immer von der Seite her, wo das meiste röthliche Licht liegt, in der Fig. 15 also von rechts her, wiewohl die linke Platte die nähere ist.

4. Einfluss des Druckes auf die typische Erscheinung.

Gehen wir von der typischen Erscheinung aus, so finden wir bei *ungeändertem Plattenabstand* folgendes:

a) *Mit zunehmendem Druck* dehnt sich das röthliche Licht stark aus, die Glimmlichtstrahlen verkürzen sich; der dunkle Trennungsraum nimmt erst langsam und dann schnell an Breite ab (quantitative Bestimmungen hierüber finden sich w. unten). Dabei werden die Grenzen der beiden Lichtschichten gegen den dunklen Raum hin immer schärfer. Sowie dieser und die Glimmlichtschichten gänzlich verschwunden sind, ändert sich bei der Luft der Farbenton: das das Innere der Kugel erfüllende Licht geht aus Roth in Blau über, welches bestehen bleibt, bis die Erscheinung überhaupt infolge des zu hoch gewordenen Druckes verschwindet.

b) *Verlauf der Erscheinungen mit abnehmendem Druck.*

a) Wir betrachten zunächst den Gang bei *nahe an der Kugel stehenden Platten*. — Mit abnehmendem Druck löst sich die Glimmlichtschicht immer mehr von der Wand los, die an ihr befindlichen bläulichen Calotten rücken von der Wand fort und verbreitern sich. Zugleich schwindet das röthliche Licht zusammen, die dunklen Trennungsräume werden grösser. Die von der Axe am weitesten abstehenden peripheren Theile der Glimmlichtschicht Fig. 15 verlängern sich nach der Medianebene. Das Aussehen der Glimmlichtschichten nähert sich dadurch mehr und mehr dem zweier Mondsicheln, die mit ihren Spitzen nach der Medianebene gerichtet sind. Je weiter diese Spitzen vorrücken, um so mehr verdrängen sie das positive Licht, bis dies zuletzt vollkommen verschwunden ist (Fig. 14).

So entsteht ein leuchtender Hohlkörper, der einen inneren dunklen Raum umgibt und dessen äussere Begrenzung bis mehr als 1 cm von der Wand der Kugel absteht.

Die Gestalt des Hohlkörpers ist bei diesen Drucken ein abgeplattetes Rotationsellipsoid, dessen Axe parallel zu der Condensatoraxe liegt, im Gegensatz zu der Gestalt der ganzen Lichterscheinung bei höheren Drucken, die ein verlängertes Rotationsellipsoid war.

Mit noch weiter abnehmendem Druck wird die Wandstärke des Hohlkörpers immer grösser und sein Durchmesser immer kleiner. Bei einem bestimmten Drucke verschwindet das Licht plötzlich. Die Bedingungen, unter denen das Licht

erlischt, werden in einem besonderen Abschnitt erörtert werden vgl. auch oben p. 16.

Der eben beschriebene Hohlkörper ist, was noch besonders betont werden muss, nicht aus dem sogenannten positiven Lichte entstanden, sondern aus dem Glimmlicht. Wir haben hier also einen Raum, in dem die leuchtenden Gebilde nur aus Glimmlichtstrahlen bestehen und in dem sich keine Anode im gewöhnlichen Sinne des Wortes befindet.

β) Bei grossem Abstand der Platten von der Kugel ist es nicht leicht die Entstehung des leuchtenden Hohlkörpers aus der Glimmlichtschicht zu verfolgen. Bei weit abstehenden Condensatorplatten (wenn sie z. B. in dem obigen Beispiele der mit Luft gefüllten Kugel von 8 cm Durchmesser 4 bis 6 cm weit von der Kugeloberfläche entfernt sind) geht mit abnehmenden Drucken die im Inneren zunächst vorhandene röthliche Lichtkugel ganz allmählich und ohne besondere Anzeichen in die bei niederen Drucken vorhandene weissliche Glimmlichtkugel über, indem sie sich allmählich mehr und mehr von der Wand löst. Ausser dem allmählichen Verbleichen des Farbtones zeigt sich nur noch eine Aenderung insofern, als die Empfindlichkeit der Lichterscheinung dem Magneten gegenüber zunimmt. Wie bei nahen Platten verbreitet sich auch hier die Lichterscheinung bei abnehmenden Drucken immer weiter in das Ansatzrohr; dabei ist aber besonders bei grossen Plattenabständen sehr gut zu sehen, wie die Lichtsäule, wenn sie aus dem Ansatzrohre austritt, von allen Seiten her zusammengedrängt wird und mit einer Spitze auf der Lichtkugel aufsitzt.

Bei weiten Abständen der Platten ist also kein Verdrängen der röthlichen Lichtkugel und ein Neuauftreten einer Glimmlichtkugel zu bemerken, beide Gebilde gehen unmerklich ineinander über.

γ) Besondere Erscheinungen bei sehr niedrigen Drucken. Ist der Druck so weit gesunken, dass die aus den Glimmlichtstrahlen entstandene Hohlkugel um einige Millimeter von den Wandungen der Glaskugel sich losgelöst hat, so beginnen bei allen Gasen strahlenförmige Gebilde (vgl. Fig. 14) immer deutlicher zu werden. Sie scheinen von Punkten α und β der Glimmlichthülle auszugehen, welche den Condensatorplatten

zunächst liegen und verlaufen von dort in axialer Richtung in Bezug auf den Condensator und damit in radialer Richtung in Bezug auf die Kugel.

Nähert man die Condensatorplatten der Kugel, so treten in diesen Gebilden Strahlen auf, die alle Eigenschaften der Kathodenstrahlen zeigen; so werden sie vom Magneten abgelenkt, sie rufen Fluorescenz hervor. Um die Umwandlung genauer zu studiren, wurde die eine Condensatorplatte T_1 der Kugel stark genähert, die andere T_2 von derselben abgerückt; dann sah man auf der T_1 gegenüberliegenden Seite einen grünen Fleck entstehen, ihm entsprach also T_1 als Kathode. Die ihr entsprechenden Strahlen waren erst deutlich sichtbar von α an, also von dort, wo sie in den von der Glimmlichthülle umgebenen Raum eintreten. Um diese Verhältnisse weiter aufzuklären haben wir eine Reihe von Versuchen mit schräg gegen einander gestellten Condensatorplatten ausgeführt.

δ) Bei *schräg zu einander gestellten Condensatorplatten* zeigt sich Folgendes: Bei sehr hohen Drucken beobachtet man nur eine röthliche Lichtbrücke (Fig. 16), welche auf dem kürzesten Wege die beiden den Platten nächsten Punkte a und b verbindet. Bei tieferen Drucken treten hier (bei Luft) bläuliche Glimmlichtbündel g_1 und g_2 auf, wobei die einzelnen Glimmlichtstrahlen gerade so von den Punkten a und b ausstrahlen, als wenn die Platten einander parallel stünden, d. h. sie scheinen nahezu senkrecht zu den Platten zu verlaufen. Auf sie folgen die Dunkelräume n_1 und n_2 , dann das röthliche Licht u , welches auf jeder Seite durch eine Ebene begrenzt ist, die in dem Winkelraum zwischen der betreffenden Condensatorplatte und der Medianebene liegt; am hellsten ist das Licht immer noch in der Gegend h der Verbindungslinie von a und b . Allmählich dehnen sich bei abnehmenden Drucken die Glimmlichtcalotten immer weiter aus, umfassen, zunächst dort wo sie einander am nächsten liegen, das rothe Licht vollständig, die Dunkelräume verbreitern sich, werden dann mehr und mehr mit blassem bläulichen Licht erfüllt und schliesslich wird das rothe Licht ganz verdrängt; gleichzeitig löst sich das ganze Lichtgebilde allseitig von der Wand los und das Glas fängt an zu fluoresciren.¹⁾ Nun erscheinen auch inmitten

1) Ueber die Kathodoluminescenz verschiedener Körper vgl. p. 252.

des das Innere füllenden diffusen Lichtes die unter γ genannten weisslichen Strahlen. Dieselben stehen *senkrecht zu den Platten*, von den Punkten *a* und *b* ausgehend, durchkreuzen sich also in der Mitte der Kugel. *Die ihnen entsprechenden Bewegungen erhalten also ihre Richtungen durch die Oberflächen der Condensatorplatten.* Bei noch tieferen Drucken zeigt sich an den Stellen der Glaskugel, wo die Verlängerung dieser weissen Strahlen auftritt, deutliches Fluorescenzlicht. Wie diese Kathodenstrahlen sind auch schon jene weisslichen Strahlen nur innerhalb *des* Raumes deutlich zu sehen, wo auch die anderen, nicht auf ihrer Bahn liegenden Gasmoleculë zum Leuchten kommen, also innerhalb der leuchtenden Kugel, nicht aber in den dunkleren Räumen, die diese von der Wand trennen, und zwar weder dort, wo sie in die Lichtkugel eintreten noch dort, wo sie aus ihr auf der anderen Seite wieder heraustreten, um dann die Glaswand zu treffen. Wir haben hier wiederum einen von denjenigen Fällen vor uns, *wo eine Energieform* (wie die der Kathodenstrahlen) *sich besonders dort in Energie von Leuchtbewegungen umwandelt, wo bereits solche Leuchtbewegungen vorhanden sind.*

e) *Erscheinungen, wenn auf grössere Theile der Kugeloberfläche Metallbelege geklebt werden.*

Berührt man die Kugeloberfläche nicht bloss an einer Stelle mit dem Condensator, sondern klebte man auf ihre Oberfläche Stanniolbelege, so erhält man nicht uninteressante Erscheinungen, von denen wir aber nur zwei Fälle beschreiben.

An einer Kugel von 8 cm Durchmesser wurden aussen einander gegenüber zwei Stanniolringe von 3,8 cm Durchmesser geklebt, und die Kugel zwischen die Platten des Endcondensatoren so gestellt, dass die Axe des Condensators parallel der Verbindungslinie der Mitten der Stanniolringe lag. Waren die Condensatoren nicht mit dem Stanniol in Berührung, so war die Erscheinung im wesentlichen die früher beschriebene, die Glimmlichtstrahlen gingen von den dem Condensator zunächst gelegenen Stellen aus. Berührte man aber die Stanniolringe mit den Platten des Condensators, so verbreitete sich das Glimmlicht über die ganzen Ringe, und zwischen ihnen lag ein Hohlcylinder, der besonders hell an der

Berührungsstelle mit dem Condensator und der gegenüberliegenden Seite war.

Ersetzt man die Ringe durch Stanniolcalotten, so trat bei höheren Drucken das Glimmlicht nur am äusseren Rande desselben auf, mit abnehmendem Drucke verbreitete es sich immer weiter nach Innen (vgl. unsere erste vorläufige Mittheilung in der Soc. Physico-medica p. 15).

η) *Entwicklung der Kathodenstrahlen in ihrer Abhängigkeit von primärer Funkenstrecke, Brückenstellung, Lage der Condensatorplatten und Druck.*

Haben wir soweit evacuirt, dass die Kathodenstrahlen überhaupt sich entwickeln, so treten sie im allgemeinen um so deutlicher auf, je grösser die primäre Funkenstrecke und damit das Potentialgefälle ist; sie zeigen sich weiter nur, wenn die Brücke ganz oder doch nahezu im Knoten liegt, und verschwinden, sobald man sie aus derselben entfernt.

Sie treten nur stark entwickelt auf, wenn die beiden Condensatorplatten bis fast zur Berührung an die Kugel herangeschoben werden (selbstverständlich wurde dabei stets die Brücke nachgerückt). Lag nur eine der beiden Platten an der Kugel, so waren die Strahlen relativ schwach, entwickelten sich aber sehr stark, wenn auch die zweite Platte herangeschoben wurde. Dabei war es gleichgültig, ob die beiden Platten einander parallel standen und so die von der einen ausgehenden Kathodenstrahlen auf die Ansatzstellen der anderen fielen, oder ob bei einer Neigung der Platten gegen einander die Bündel sich kreuzten. Dieser unterstützende Einfluss der einen Platte auf die andere trat bei so geringen Verschiebungen der einen Condensatorplatte ein, dass nicht wesentlich das Zusammendrängen der Kraftröhren bei engerem Condensator die Erscheinung erklärt (vgl. oben).

Geht man von dem Drucke aus, bei dem die Kathodenstrahlen besonders hell entwickelt sind und evacuirt weiter, so nimmt die Helligkeit des Fluorescenzlichtes ab, und verschwindet zuletzt vollständig, während noch der weissliche Lichtball in der Kugel schwebt. Daraus können wir schliessen, dass auch die Entwicklung der Kathodenstrahlen bei abwechselnden Polarisationen des Feldes mit abnehmendem Drucke

zunächst ein Maximum erreicht, um dann wieder vollständig bis zu Null abzunehmen.

Diese Thatsache steht scheinbar mit den gewöhnlich beobachteten im grellsten Widerspruch, da bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung mit abnehmenden Drucken eine immer stärkere Kathodenstrahlenentwicklung beobachtet wird.

Der Grund hierfür ist der, dass wir bei unseren Versuchen das Gas bei den verschiedensten Drucken stets unter den gleichen electricischen Bedingungen untersuchen, während bei der gewöhnlichen Anordnung mit abnehmendem Druck zugleich die electricischen Bedingungen sich ändern, wie schon das mit der Verdünnung wachsende Entladungspotential zeigt, ganz abgesehen davon, dass wohl auch der Rhythmus der Entladung bei verschiedenen Drucken ein verschiedener ist.

Die Ursache, dass mit abnehmendem Drucke die Entwicklung der Kathodenstrahlen bei uns so stark abnimmt, liegt in der Verminderung der Zahl der Moleküle, welche die Energie des Feldes in das Gas hineinziehen.

Wir haben auch einige Versuche über die *Entwicklung der Kathodenstrahlen* angestellt, bei denen *keine Brücke* über den Drähten lag; dabei zeigte sich, wie stets, die ungemein viel grössere Reinheit der Erscheinungen bei Anwendung der Brücke. Ohne Brücke erschien das grüne Licht fast über die ganze eine Hälfte der Kugel, die der negativen Condensatorplatte gegenüberliegt, zerstreut und verwaschen, ein Kathodenstrahlenbündel war gar nicht zu sehen, sowie die Brücke aufgelegt wurde, drängten sich die Kathodenstrahlen zu einem schmalen scharfen Bündel zusammen.

§) *Deflexionserscheinungen von Kathodenstrahlen*, welche senkrecht auf eine Kathode treffen.

Berührt zunächst nur die eine Condensatorplatte T_1 die Kugel bei einem Druck, bei der deutlich Kathodenstrahlen auftreten, so zeigt sich ihr gegenüber auf der Glaswand ein grüner Fleck; schiebt man die andere Platte T_2 heran, so verbreitert sich der Fleck, in seinem Innern tritt ein dunkler Kreis auf, der von grünem Licht umgeben ist, aus dem grünen Fleck entsteht ein grüner Ring. Wir haben hier eine Deflexion von Kathodenstrahlen nach der Bezeichnung von Goldstein vor uns, die senkrecht auf eine Kathode fallen. Zieht man T_1 etwas

von der Kugel zurück, so wird der Durchmesser des Ringes grösser, die deflectirten Kathodenstrahlen sind in diesem Falle weniger steif.

5. Einfluss des Gases auf die typische Erscheinung und quantitative Bestimmungen.

Um den Gang der Erscheinungen bei Aenderungen der äusseren Bedingungen genauer zu verfolgen, haben wir die Abstände der einzelnen Theile des Entladungsbildes von der Wand der Kugel bestimmt. Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Werthe.

a ist wie oben der Abstand der äusseren Kugeloberfläche von der ihr zunächststehenden Condensatorplatte, γ , ν sind die Abstände der mit γ_1 ν_1 resp. γ_2 ν_2 bezeichneten Schichten (Fig. 13) von der ihnen zunächstliegenden inneren Kugeloberfläche an gerechnet; da bei symmetrischer Stellung der Kugel zwischen den Condensatorplatten diese Abstände ν_1 und ν_2 etc. gleich sind, so ist nur ihr Mittelwerth angegeben.

a) *Luft*. $a = 5$ mm, Durchmesser der Kugel $D = 8$ cm.

	γ	ν	$\nu - \gamma$
$p = 2,71$	4,5	8	3,5
$p = 1,73$	8,5	17	8,5
$p = 1,59$	11	17,5	6,5
$p = 0,77$	fast 25	25	0

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die Glimmlichtschicht sich bei tieferen Drucken sehr rasch ausdehnt, rascher als sich die röthliche Lichtmasse der ungestörten Bewegungen (p. 31) im mittleren Theile der Kugel zusammenzieht, sodass sich der zwischen ihnen liegende dunkle Trennungsraum, der anfangs bei höheren Drucken bei Abnahme derselben breiter wurde, schliesslich bis zum Verschwinden verschmälert.

b) *Wasserstoff*. Die Glimmlichtstrahlen haben eine blassbläuliche, die dazwischen liegenden Partien, das sogenannte positive Licht, eine weissliche Farbe.

Die Begrenzungen der Schichten sind unscharf und daher nur sehr schwer zu messen. Mit abnehmendem Drucke breiten sich die Glimmlichtschichten sehr schnell aus und zwar schon bei relativ hohen Drucken. So war bei dem Plattenabstande $a = 5$ mm:

	γ	r	$r - \gamma$
$p = 4,72$	6,5	12	5,5
3,03	fast 25	25	0

Die Glaskugel fluorescirt ganz ausnehmend stark und zwar schon bei sehr hohen Drucken (ca. 5 mm).

Die Abstände der Schichten von der Wand der Kugel sind bei gleichen Drucken bei Wasserstoff weit grösser als bei Luft. Die Anregbarkeit zum Leuchten ist bei ersterem Gase weit grösser als bei letzterem.

c) *Kohlensäure*. Bei Kohlensäure sind die Glimmlichtstrahlen intensiv blau, das sogenannte positive Licht bei höheren Drucken blassgrün. Im Allgemeinen sind die verschiedenfarbigen Schichten und die Dunkelräume nicht so scharf begrenzt wie bei Luft.

Die Abhängigkeit der Dicke der einzelnen Schichten vom Druck bei constantem Plattenabstand gibt die folgende Tabelle bei derselben Kugel wie bei Luft $a = 5$ mm.

p	γ	ν	$\nu - \gamma$
2,00	5,5	10	4,5
1,41	8	13,5	5,5
0,84	14	26	12

Die Dunkelräume n verbreitern sich bei tieferen Drucken hier also schneller als bei Luft, weil die Glimmlichtstrahlen nicht so schnell nachrücken; vollständig dunkel sind diese Räume übrigens nicht, sie sind vielmehr mit bläulichem Lichte erfüllt, sodass es einigermaassen schwierig ist die Grenzen der einzelnen Lichterscheinungen genau zu bestimmen.

Bei tieferen Drucken lösen sich die Glimmlichtcalotten vollständig von der Wand los, das grünliche Licht in der Mitte wird gänzlich unterdrückt und durch die Axe des entstehenden frei schwebenden abgeplatteten Ellipsoides (vergl. Fig. 14) geht ein *weisser* Lichtstreifen. Er besteht aus Kathodenstrahlen; grünes Licht entsteht an den Wänden, unter dem Einflusse des Magneten zeigen sich die später zu behandelnden Drehungen und Verschiebungen. Der bei sehr tiefen Drucken übrig bleibende frei schwebende Ball ist blassweisslich wie bei Luft; er wird vom Magneten stark beeinflusst.

d) *Leuchtgas*. Beim Leuchtgas sind die Glimmlichtstrahlen blau, das sogenannte positive Licht weisslich. Der Gang der Erscheinungen ist im wesentlichen derselbe wie bei Luft und Kohlensäure. Bei Leuchtgas tritt bei tieferen Drucken besonders deutlich die aus den Glimmlichtstrahlen entstehende Hülle auf, die einen dunklen Raum umschliesst.

6. Zusammensetzung des von den leuchtenden Gasen ausgesandten Lichtes.

Schon Hr. J. J. Thomson hat beobachtet, dass das Licht der Gase, die er in electrodenlosen Kugeln zum Leuchten brachte, fluorescirende Substanzen, die sich ausserhalb der Kugel befanden, stark erregten; es entspricht dies dem Verhalten der letzteren den gewöhnlichen Entladungen gegenüber. Wir haben ähnliche Beobachtungsergebnisse erhalten. Die Glasgefässe, in denen die Gase enthalten waren, leuchteten, besonders wenn die Füllung aus Wasserstoff bestand, hell; noch weit intensiver fluorescirte Uranglas. Eine helle Fluorescenz zeigt sich auch bei Chininsulfatlösung, aber eine nur schwache bei Eosinlösung. Aus der letzteren Thatsache folgt, dass besonders Schwingungen grösserer Brechbarkeit von den Gasen ausgesandt werden.

Es fragte sich, ob die Fluorescenz erregt werde durch die electricen Oscillationen als solche oder durch das von ihnen in den Gasmoleculen erregte Licht. Der Versuch ergab das Letztere. Ein von Oscillationen erfülltes Feld, in dem sich eine Kugel mit nicht leuchtendem Gase von höherem Drucke befand, rief kein Fluorescenzlicht in einem Uranglas hervor; sowie aber das Gas leuchtete, zeigte sich die Fluorescenz; das Fluorescenzlicht verschwand wieder, wenn man soweit evacuirte, dass infolge des verminderten Druckes das Leuchten des Gases verschwand. Tauchte man das Uranglas in ein mit concentrirter Chlornatriumlösung gefülltes Gefäss vollständig ein, die die Oscillationen auffing, so blieb das Fluorescenzlicht bestehen, fing man aber das Licht der leuchtenden Kugel durch eine schwarze Glasplatte ab, die die electricen Oscillationen hindurchliess, so verschwand es.

Das Licht eines leuchtenden von Oscillationen erregten Gases, erregt weit stärkere Fluorescenz, wenn eine Brücke aufliegt, als wenn dies nicht der Fall ist. Wie also die Helligkeit der sichtbaren Strahlen bei der Anregung durch geordnete Schwingungen wächst, so ist es auch mit denen von grosser Brechbarkeit der Fall. — Es ist dies insofern auffallend, als ohne Brücke das Gas blau, mit Brücke roth aussieht. *Der Umwandlungskoeffizient der Energie der electricen Schwingungen ist demnach für Strahlen jeder Art gesteigert, wenn die anregenden Schwingungen reiner werden.*

B. Cylinder mit ebenen Endflächen.

Bringt man zwischen die Condensatorplatten zunächst kurze etwa 5 cm lange Cylinder (Fig. 17) mit ebenen Endflächen, so treten im grossen und ganzen hier dieselben typischen Erscheinungen wie bei der Kugel auf: die dunklen Räume zunächst den Condensatorplatten, die Glimmlichtschicht, die dunklen Trennräume, das sogenannte positive Licht, deren Abstände von der inneren Wand der Glasplatte resp. δ , γ und ν sind in der Figur steht statt ν auch γ).

Bei Veränderung der äusseren Bedingungen ändern sich die Erscheinungen auch in analoger Weise wie bei der Kugel.

Nur im Verlauf der Glimmlichtstrahlen besteht ein wesentlicher Unterschied. Bei dem Cylinder gehen bei höheren Drucken die Glimmlichtstrahlen nur von den Rändern der Endflächen aus, verlaufen längs der Rohrwand hin und sind schwach gegen dieselbe geneigt, sie bilden einen dünnwandigen bläulichen *Hohlcyylinder*. Das röthliche Licht bildet gleichfalls einen *hohlen Cylinder*, der an seinen beiden Enden offen ist.

Die äussere Wand des Cylinders ist dabei nicht von geraden Linien begrenzt, sondern nach der Mitte zu eingebogen, ähnlich wie es Fig. 19 darstellt; sie berührt also die Glaswand nicht.

Ein Analogon zu dem von Licht freien äusseren Raum an der Wand des Cylinders etc. finden wir übrigens auch bei den gewöhnlichen Entladungsröhren, nie liegt der rothe, sogenannte positive Lichtcylinder an der Rohrwand ganz an, sondern er ist stets von derselben durch mehr oder weniger grosse Zwischenräume getrennt, die einzelnen Schichten scheinen in der Röhre zu schweben. Der Zwischenraum wird mit abnehmendem Druck immer grösser.

Bei Vergrösserung des Abstandes der Condensatorplatten werden die Erscheinungen verwaschener.

Nimmt man längere Cylinder, so gehen nach wie vor die Glimmlichtstrahlen von den Kanten aus, der röthliche Hohlcyylinder verwandelt sich aber mehr und mehr in einen Vollcylinder, der besonders bei hohen Drucken die Einbiegung in der Mitte sehr deutlich zeigt.

1. Einfluss des Druckes auf die typische Erscheinung.

a) *Mit steigendem Druck verlaufen die Erscheinungen fast genau wie bei der Kugel.*

Auch bei dem Cylinder wird die Glimmlichtschicht kürzer und dünner, die positive Lichtsäule wird länger. Indessen berührt sie weder die Endflächen des Cylinders, noch die Wandfläche desselben, sondern steht von beiden etwas ab. Stets ist der axiale Hohlraum in der Mitte zu erkennen.

b) *Erscheinungen bei abnehmendem Druck.* Um die Erscheinungen bei tieferen Drucken zu verfolgen, wurde eine 10 cm lange, 2 cm weite Röhre mit Glasplatten an den Enden zwischen den Condensatorplatten benutzt.

Mit abnehmendem Druck wird, von der typischen Erscheinung ausgehend, die Glimmlichtstrahlenschicht breiter und länger, der Hohlraum im positiven Licht wird kleiner. Zuletzt verschwindet das positive Licht, die Glimmlichtstrahlen bilden eine continuirliche weissliche Lichtmasse u (Fig. 18), die Figur gibt nur die eine Hälfte des Rohres, die aber nicht das ganze Rohr erfüllt, sondern beträchtlich von den Wänden absteht und an den beiden Enden in einem abgerundeten Kegel k endet. Dieser Kegel sitzt mit seinem unteren Theile auf einem Kegel K von Strahlen auf, die von den Rändern der Platte ausgehen. Dieser Kegel ist auch bei höheren Drucken an den Glimmlichtstrahlen schon zu erkennen, seine Ansatzstelle ist durch eine leichte Einschnürung in dem Glimmlichtbündel bezeichnet.

Die diesen Kegel bildenden Strahlen enden aber nicht in dem Glimmlicht, sondern setzen sich bis zur gegenüberliegenden Wand fort und erzeugen dort grünes *Fluorescenzlicht*. *Aus den Winkeln zwischen der Rohrwand und den ebenen Endflächen treten also Kathodenstrahlen aus.* Das grüne Fluorescenzlicht bildet ein mit abnehmendem Druck immer breiter werdendes Band, das gleichzeitig immer mehr nach der Mitte des Rohres vorrückt, d. h. die Kathodenstrahlen stellen sich immer steiler gegen die Endplatten und die von jeder Stelle ausgehenden bilden ein Bündel mit immer grösserem Oeffnungswinkel.

Um die *Veränderung der Neigung α der Kathodenstrahlen*

mit abnehmendem Druck zu verfolgen, wurde die Entfernung s des grünen Fluoreszenzringes von dem Ende der Röhren bei verschiedenen Drucken bestimmt. Die Röhre hatte einen Durchmesser von $d = 0,8$ cm und eine Höhe von 8 cm. Aus s und d ergibt sich $\operatorname{tg} \alpha = s/d$ und daraus dann α selbst.

$p = 0,25$ mm	$s = 0,3$ cm	$\operatorname{tg} \alpha = 0,37$	$\alpha = 20^\circ$
$= 0,17$ „	$= 0,5$ „	$= 0,62$	$= 32^\circ$
$= 0,10$ „	$= 0,9$ „	$= 1,1$	$= 48^\circ$

Der Glimmlichtkegel an den Endplatten tritt in ganz derselben Weise auch auf, wenn man die Glasplatten am Ende mit Schellack, also einem sehr vollkommenen Isolator, überzieht.

Ganz dieselbe Erscheinung tritt auf, wenn man statt Platten aus Dielectricis Metallplatten zum Abschluss der Röhren verwendet.

Dieser Erscheinung gegenüber verhalten sich also die besten Isolatoren und die Leiter vollkommen gleich (mit dieser Erscheinung verwandt sind die Jaumann'schen Interferenzflächen).

Das grüne Licht an den Wänden, das durch die aus den Kanten hervortretenden Kathodenstrahlen erzeugt wird, ist leicht ohne weiteres zu beobachten. Es fragt sich, ob auch von der Mitte der Platten solche Kathodenstrahlen ausgehen.

Ein Versuch in dieser Hinsicht wurde mit einem parallel-epipedischen Gefäß angestellt, das zwischen die beiden parallelen Condensatorplatten gestellt war; an den Längswänden derselben war kaum grünes Licht zu entdecken; das Glas, aus dem das Gefäß hergestellt ist, fluorescirt sehr schwach und das weissliche Licht im Rohr überwiegt zu sehr, als dass man das Fluoreszenzlicht sehen könnte; dagegen treten in der Mitte auf den beiden Basisflächen, die durch dunkle Räume von der Lichtsäule getrennt sind, deutlich grüne Flecken auf. *Es treten also von den Endflächen des Gefässes auch nahezu senkrecht Kathodenstrahlen aus.*

Nimmt man statt der *weiten* Rohre *enge*, so tritt an den Wandungen derselben in der Nähe der Condensatoren orangefarbenes Licht auf von genau derselben Nuance, wie dasjenige, welches sich zeigt, wenn man eine von einer empfindlichen Entladung durchsetzte Röhre an einer Stelle ableitet und dadurch an dieser Stelle eine secundäre Kathode erzeugt. Es wird

also ein Theil der Rohrwand, der senkrecht steht zu den Niveauflächen zwischen den Condensatorplatten, d. h. parallel zum Verlauf der Energieröhren liegt, zur Kathode. Daraus folgt ohne weiteres, dass die Richtung der Energieröhren, wenn ein solches Rohr sich zwischen den Condensatorplatten befindet, verändert wird.

Beim *Ableiten* einer Platte oder *Entfernen* einer oder beider Platten verschwindet das Flourescenzlicht und es bleibt nur ein beiderseitig zugespitzter, an den Enden blauer Lichtkörper übrig, der von den Wänden durch einen dunklen Raum getrennt ist.

2. Abhängigkeit des Vorrückens der Lichtschichten vom Druck.

Auch mit den cylindrischen Gefässen wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Abhängigkeit der Lage der einzelnen Schichten vom Druck zu untersuchen.

a) Luft.

$r_2 = 7,5 \text{ cm.}$			
$d_1 = 4,5,$	$h_1 = 8,$	$a = 0,5 \text{ cm.}$	
	γ	ν	$\nu - \gamma$
$p = 3,46$	3	6,5	3,5
2,45	5,5	9	3,5
1,76	7,5	12,5	5,0
1,05	13	21,5	8,5
0,80	—	28,5	—

Schon bei $p = 1,05 \text{ mm}$ werden die Grenzen der einzelnen Lichtgebiete sehr unscharf; bei $p = 0,80$ war nur die Grenze zwischen bläulichem und röthlichem Licht erkennbar.

Man sieht schon unmittelbar bei dem Evacuiren, wie langsam mit abnehmendem Drucke die äussere Grenze des dunklen Kathodenraumes sich verschiebt, während die Dicke der Glimmlichtschicht sehr schnell wächst; besonders deutlich ist dies umgekehrt bei einer Druckerhöhung nach sehr weit getriebener Evacuation zu erkennen.

Hat man etwa bis fast zum Verschwinden der Erscheinung evacuirt und lässt dann Luft hinzu, so ziehen sich die Glimmlichtstrahlen sehr schnell zusammen, während ihre Grenze nach dem dunklen Kathodenraum nur langsam zurückweicht.

b) *Wasserstoff.*

	γ	ν	$\nu - \gamma$
$p = 8,89$	—	7	—
5,05	4,5	11,5	7
2,73	8	17,5	9,5
1,12	—	23,5	—

Der Unterschied im Verhalten von Luft und Wasserstoff entspricht dem oben angegebenen.

3. Vergleich zwischen kurzen und langen Cylindern mit Rücksicht auf die Ausbildung der Schichten.

Schon bei den Grundversuchen hatten wir gesehen, dass die Dimensionen der Gefässe in der Richtung der Kraftrohren auf die Ausbildung der Erscheinungen von grossem Einfluss sind. Eine Reihe weiterer Versuche wurde mit cylindrischen Rohren angestellt.

Zwischen die Drahtgaze-Condensatorplatten von dem Radius $r_2 = 7,5$ cm wurde ein cylindrisches, mit Glasplatten geschlossenes Rohr von 45 cm Länge h_2 und derselben Weite wie das oben benutzte kürzere Rohr von 8 cm Länge h_1 gebracht. Beim Erniedrigen des Druckes traten bei Luft keine Dunkelräume und Lichtschichten, wie sie bei dem kürzeren Rohr erhalten wurden (vgl. p. 235), auf; die Glimmlichtstrahlen, die von den Verschlussplatten ausgingen, und zwar vornehmlich von den Rändern derselben, gingen ohne deutliche Grenze allmählich in die röthliche Lichtsäule über. Der Grund hierfür könnte darin gesucht werden, dass jetzt die Condensatorplatten weiter voneinander abstehen, die Capacität des Endcondensators also viel kleiner ist. In der That drängen sich ja die Energieröhren bei zunehmendem Plattenabstand immer mehr aus dem Raume zwischen den Platten heraus und eine immer geringere Anzahl verläuft daher durch den Querschnitt des Entladungsrohres. Dass hierin aber nicht der Grund für die erwähnte Erscheinung liegt, wurde durch Versuche nachgewiesen, bei denen statt der kleineren Condensatorplatten immer grössere, bis zu $r_2 = 30$ cm, also bis 16 mal grössere Platten verwendet wurden. Hierdurch entstanden Condensatoren, welche bei dem längeren Cylinder eine grössere Capacität hatten, als bei dem kürzeren. Ferner wurde die Ladung des Condensators durch Vergrössern der primären Funkenstrecke erhöht, sodass auch das Potential-

gefälle für die Längeneinheit denselben Werth wie bei den kürzeren Röhren hatte.

Diese Versuche zeigen also: *Je länger die gaserfüllten Räume sind, um so weniger scharf bilden sich die einzelnen Schichten aus.*

Der Grund für die weniger scharfe Begrenzung der Schicht kann also nur darin liegen, dass Vorgänge an den einander parallelen Endwände des Gefässes einen Einfluss aufeinander ausüben (vgl. auch die Versuche mit dem parallelepipedischen Gefäss (s. nächsten Abschnitt).

Setzt man nur eine Condensatorplatte an und lässt den anderen Draht blind enden oder befestigt ihn noch besser an einer ebenso grossen Platte, die an einem von dem Gefäss möglichst entfernten Orte aufgestellt ist, so bleiben gleichfalls die Schichten aus; selbstverständlich wurde in allen Fällen durch Verschieben der Brücke immer wieder auf möglichste Resonanz eingestellt. Man hat immer in der Nähe des Rohr-endes bläuliches Licht, welches deutliche Strahlenstructur zeigt, dieses geht allmählich in röthliches über, welches ein verwaschenes Aussehen hat. Das gleiche findet auch an dem Ende statt, welchem seine Condensatorplatte gegenübersteht, wenn der Druck so ist, dass die Lichterscheinung überhaupt bis zum freien Ende vordringt.

Bei Wasserstoff ist die Erscheinung bei langen Röhren noch verwaschener als bei Luft.

C. Parallelepipedische Gefässe aus ebenen Glasplatten.

Zu den Versuchen dienten Parallelepipede aus Glasplatten mit eingeschliffenem Zuleitungsrohr, wie dieselben von Leybold in Köln a. Rh. angefertigt werden. In einer Wand war ein Conus eingeschliffen, der mit der Pumpe communicirte.

Beschreibung der typischen Erscheinung. Die Erscheinungen sind im wesentlichen denen in den Cylindern ähnlich. Wie bei dem Cylinder und bei dem Parallelepiped gehen die Glimmlichtstrahlen, zunächst vorausgesetzt, dass die Endflächen aus einem Dielectricum bestehen, nur von den Rändern der Endflächen aus. Bei dem Parallelepiped entsteht so ein bläuliches Viereck an jeder Grenzfläche, wie bei dem Cylinder ein bläulicher Kreisring entstand, das Viereck ist ebenfalls in der

Mitte dunkel. Das röthliche Licht, das von den Glimmlichtschichten durch dunkle Räume getrennt ist, bildet dann ein hohles parallelepipedisches Gebilde, das an beiden Enden offen ist.

Es verbindet wie eine Cohäsionsfigur die schräg aus den Kanten hervortretenden Glimmlichtstrahlen, sodass Figuren, wie Fig. 19 entstehen. Besonders schön zeigt sich diese Erscheinung bei hohen Drucken und zwar dann, wenn man die Condensatorplatten anlegt oder noch besser Stanniolplatten unmittelbar auf die Aussenwände des Glaskastens aufklebt und diese mit den Enden der Lecher'schen Drähte direct verbindet.

1. Einfluss des Druckes auf die Lage der Schichten.

Die folgenden Zahlen sollen den Einfluss des Druckes auf die Lage der Schichten für einen mit Luft gefüllten Kasten (Kantenlänge 4,4 : 4,4 : 7 cm) erläutern.

Luft $a = 0,5$ cm.

	γ mm	r	$r - \gamma$
$p = 4,21$ mm	0	3	3
2,50 „	2	7	5
1,88 „	4	10	6
0,77 „	7	13	6

Die Lagen der Schichten hängen von der Entfernung der Platten von den Wänden des Kastens a und von der Länge b der primären Funken ab.

Entfernt man eine der Condensatorplatten, so werden die Grenzen der einzelnen Lichtschichten verwaschen und verschwinden schliesslich ganz.

Bei *Wasserstoff* waren, wie bei den anderen Gefässen, die Schichten so wenig scharf gegeneinander abgegrenzt, dass Messungen nicht mit Sicherheit ausgeführt werden konnten. Bei sehr niedrigen Drucken löste sich das Licht von den Endflächen los. So war bei dem genannten Kasten bei $p = 0,23$ mm und $a = 0,5$ cm das Licht durch einen 4 mm breiten dunklen Raum von der Glaswand getrennt.

2. Einfluss der Länge des Troges auf die Erscheinungen.

Bei dem Trog war die Möglichkeit gegeben, bei genau demselben Druck und unter sonst gleichen Umständen die Ausbildung der einzelnen Theile der Entladung bei Aenderungen der Längsdimensionen zu verfolgen.

Die Kästen wurden zu diesem Zwecke so an einen vertical stehenden Schliff angeschmolzen, dass sie um diesen zwischen den Condensatorplatten, bei jedem beliebigen Druck, um eine verticale Axe gedreht werden konnten und nicht abgenommen zu werden brauchten.

Waren bei Längsstellung deutliche Schichten (Glimmlichtschichten, dunkle Räume, scharf begrenztes rothes Licht bei Luft) zu sehen, so verschwanden sie zunächst bei Querstellung, das Gefäss war mit verwaschenem mattem Licht nahezu gleichmässig erfüllt. Indess sind die beiden Erscheinungen in sofern nicht unmittelbar mit einander vergleichbar, als im zweiten Falle der Abstand der Condensatorplatten von den Gefässwänden grösser war als im ersten. Wurden die Platten aber bis auf denselben Abstand herangebracht, den sie bei der Längsstellung hatten, und die Brücke entsprechend verschoben, so erschienen auch die Schichten wieder und zwar mit denselben Abständen von den Gefässwänden, wie vorher. So war z. B. bei dem oben erwähnten Trog ($4,4 \times 4,4 \times 7$) bei $p = 2,27$ mm und $a = 0$ bei Längsstellung wie bei der Querstellung der Abstand des rothen Lichtes von den Wänden 11 mm.

Die Versuche bei längs- und bei quergestellten Gefässwänden wurden auch bei einem viel längeren Gefäss von $3 \times 4 \times 15$ cm mit demselben Erfolge angestellt. *Die Grenze des röthlichen Lichtes hat stets denselben Abstand von den Innenwänden des Gefässes, gleichgültig, ob die Schicht des leuchtenden Gases lang oder kurz ist, wenn nur der Abstand der Condensatorplatten von den äusseren Gefässwänden der gleiche ist.*

D. Doppelwandiger Cylinder.

Wir sahen, dass bei gewöhnlichen cylindrischen Gefässen, die mit ihrer Axe parallel der Axe des Endcondensators zwischen die Platten desselben gestellt werden, die Lichterscheinung bei höheren Drucken einen leuchtenden Hohlcylinder bildet, dass also das sich zwischen den beiden Glimmlichtringen am Ende hinziehende Licht den Wänden des Cylinders folgt und sich nicht in dessen Inneres hineinzieht. Es war wichtig zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung ein doppelwandiger Cylinder oder ein ringförmiger Raum zwischen den Conden-

satorplatten verhalten würde. Wir erhielten einen solchen dadurch, dass wir zwei Glaszylinder von 15 cm Länge und 2,5 resp. 5,5 cm Durchmesser an den Rändern mit einander verschmolzen (vgl. übrigens auch unsere Arbeit Wied. Ann. 49. p. 32. 1893, wo wir ähnliche Doppelcylinder p. 44 Fig. 4 verwendet haben).

Es fragte sich, ob sich ein solcher Raum den Entladungen gegenüber als einfach oder zweifach zusammenhängend erweisen würde.

Brachten wir einen solchen Cylinder axial zwischen die Netzcondensatoren, so wurde bei Luft folgendes beobachtet:

Bei hohen Drucken zeigte sich ein Ring von Glimmlicht an jedem Ende, von dem rothes Licht ausging, welches sich eng an das innere Rohr anschloss. Bei tieferen Drucken wurden die Glimmlichtstrahlen länger, deutliche Dunkelräume bildeten sich zwischen ihm und dem rothen Licht aus; dieses selbst nahm an Dicke zu, umschloss aber deutlich nur den inneren Cylinder, folgte also nicht gleichzeitig dem äusseren Mantel. Der Ringraum war für diese röthliche Zwischenlichtschicht augenscheinlich einfach zusammenhängend, sonst hätte sich eine Doppellichtschicht ausbilden müssen, was nicht der Fall war, wovon man sich am besten bei Längsdurchsicht (durch die Condensatoren hindurch) überzeugen konnte.

Bei sehr tiefen Drucken war der ganze Raum von diffusem Lichte erfüllt, welches Ableitungen gegenüber sehr empfindlich war; wo z. B. der Finger angelegt wurde, bildete sich im Inneren eine vollständig lichtlose Stelle. Lebhaftes Fluoreszenzlicht trat auf, aber hauptsächlich nur an der inneren Cylinderwand.

Die Versuche wurden noch mit einem 8 cm langen, 4 cm weitem Cylinder angestellt, in den conaxial ein 1,5 cm weiter gleichlanger Cylinder eingekittet war; hier waren die inneren Kanten scharf und nicht wie bei dem vorigen Gefäss gerundet. Von den äusseren Kanten gingen Glimmlichtstrahlen aus, an sie schloss sich die röthliche Lichthülle an, welche den inneren Cylinder umschloss.

II. Erscheinungen in evakuirten Röhren, die neben die Condensatorplatten gelegt sind, so dass ihre Axen parallel der Condensatoraxe sind.

A. Sehr weite Räume (Flaschen).

Die Grunderscheinung haben wir schon p. 40 beschrieben.

Wir beginnen hier mit der Beschreibung der Erscheinungen wie sie auftreten, wenn wir sehr weite gasverdünnte Räume neben den Condensatorplatten aufstellen, weil sich dann die Erscheinungen am reinsten ausbilden können und wir weniger als bei engeren Röhren durch die Nähe der Wände gestört werden. Als solche weite Räume haben wir grosse dickwandige Drechsel'sche Waschflaschen mit Glasstöpseln Fig. 20 verwendet, welche mittels des Ansatzrohres an die Pumpe an geschmolzen wurden.

Wir verwendeten zwei solche Flaschen, 1. eine von 7 cm innerer Weite und 12 cm Länge und 2. eine noch grössere von 8,5 cm Weite und 17 cm Länge; die Condensatorplatten hatten meist einen Radius $r_s = 10$ cm.

a) Wir wollen zunächst die Erscheinungen, wie sie sich in der *grösseren Flasche* bei abnehmenden Drucken und Füllung mit Luft allmählich ausbilden etwas genauer beschreiben, weil diese vielfach als Prototyp der in engeren Röhren auftretenden gelten können und wir uns dann später kürzer fassen können.

Die Constanten des Schliessungskreises waren (wegen der Bezeichnungen vgl. unsere Arbeit Wied. Ann. 48 p. 5 1893):

$$\begin{array}{lll} f_1 = 30 \times 30 \text{ cm}^2 & L = 434 \text{ cm} & r_s = 10 \text{ cm} \\ \epsilon_1 = 2,0 \text{ cm} & b = 31 \text{ „} & \\ s = 4,0 \text{ „} & a = 0,05 \text{ „} & T = \text{ca. } 4,25 \times 10^{-8} \text{ sec} \\ \sigma = 1,0 \text{ „} & & \end{array}$$

Wenn nichts anderes angegeben ist, war der Abstand ϵ_2 der Endcondensatorplatten gleich 8,3 cm; der Condensator war ferner immer so weit an die evacuirte Flasche herangeschoben, dass die Platten die Wand berührten.

$p = 18,29$: Unter den obwaltenden Umständen ist dies der höchste Druck, bei dem bei aufgesetzter Brücke das Gas in der Flasche leuchtet. Das Leuchten tritt aber nur ein, wenn zunächst die Brücke an dem Knoten aufgehoben und dann wieder aufgesetzt wird (vgl. Wied. Ann. 48. p. 566. 1893).

Die Erscheinung ist ähnlich der in Fig. 9 für ein enges Rohr dargestellten. Ein röthliches Lichtband zieht sich von der Berührungsstelle der einen Condensatorplatte zu derjenigen der anderen; an den den Berührungsstellen entsprechenden Stellen a und b der Innenwand zeigen sich Spuren von bläulichem Licht.

$p = 7,05$: Bei a und b liegt ein dünner Ueberzug von bläulichem Licht, umgeben von dunklen Räumen; zwischen a und b spannt sich eine intensiv rothe Lichtbrücke, nach aussen treten schwach röthliche Verlängerungen derselben auf, beide sind vom Glimmlicht durch die erwähnten dunklen Räume getrennt.

$p = 3,60$: *Typisches Bild*; bei a und b setzen sich deutliche bläuliche Bündel an, in denen Strahlen von einer Länge $\lambda = 1$ cm deutlich zu erkennen sind; dieselben stehen zur Gefässwand senkrecht (vgl. auch Fig. 23). Durch dunkle Räume getrennt zieht sich zwischen a und b die röthliche Lichtbrücke hin; sie folgt sehr nahe dem Verlaufe der Energieröhren an den Randpartien des Condensators (vgl. das Querschnittbild bei Maxwell Treatise I. Taf. XII 18); aussen, d. h. nach den Enden zu, zieht sich ebenfalls, wenn auch sehr viel schwächeres, rothes Licht hin. Die Begrenzungen der Dunkelräume sind den Glimmlichtstrahlen nahezu parallel, stehen also ungefähr senkrecht zur Gefässwand; sie sind zwischen a und b also nach der Lichtbrücke hin schmaler, als ausserhalb. Die Erscheinung ist vollkommen symmetrisch in Bezug auf die Medianebene des Condensators.

$p = 1,96$: Die Glimmlichtstrahlen wachsen sehr schnell; ihre Länge ist ungefähr 4 cm; die rothe Lichtbrücke bewahrt dabei ungefähr ihre Breite, nur schliesst sich von jetzt an schwächer leuchtendes verwaschenes Licht nach dem Inneren der Flasche zu, also in der Richtung der Glimmlichtstrahlen, d. h. von dem Condensator fort, an diese an.

$p = 1,05$: Länge der Glimmlichtstrahlen $\lambda = 6$ cm; sie wächst also sehr viel schneller als der Druck p abnimmt. Entfernt man die Platten des Condensators von der Glaswand ($a > 0$), so werden die Glimmlichtstrahlen schnell kürzer und sind bei etwa $a = 1$ cm schon verschwunden in einem diffusen weisslichen Lichte, welches dann die ganze vordere d. h. dem Condensator

zugewandte Hälfte der Flasche gleichmässig erfüllt. Die Glimmlichtstrahlen sind also an die Nähe der Metallplatten gebunden.

$p = 0,57 : \lambda = 8,5$ cm d. h. gleich dem Durchmesser der Flasche, die Glimmlichtstrahlen gehen von einer Seite der Glaswand zur gegenüberliegenden, zugleich tritt an den den Stellen a und b gegenüberliegenden Punkten schwaches Fluoreszenzlicht auf.

$p = 0,32$: Das Fluoreszenzlicht wird intensiver. Die Dunkelräume verschwinden, das röthliche Licht, welches schon bei den vorhergehenden Drucken immer matter geworden war, ist ganz mit dem jetzt sehr blassen Glimmlichte zusammengeschmolzen.

$p = 0,17$: Das Licht im Innern der Flasche weicht an den Punkten a und b mehr und mehr von der Glaswand zurück (vgl. auch Fig. 23, die diese Erscheinung für eine engere Röhre zeigt), *es bilden sich hier*, falls die Condensatorplatten die Wand nicht vollständig berühren, bei den tieferen Drucken *immer weiter vordringende lichtfreie Einschnitte*, die jetzt eine Tiefe e von ca. 0,8 cm haben. *Diese dunklen Räume entsprechen den dunklen Räumen an den Wandungen bei den Räumen zwischen den Condensatorplatten.* Liegen die Condensatorplatten an, so sind die dunklen Räume weniger leicht zu erkennen.

In der Medianebene dringt das Licht weit vor. Zu erkennen, wenn auch etwas schwierig, ist noch, dass strahlenförmige Gebilde durch das Licht hindurch und nach den Stellen a und b hingehen; dem gewöhnlichen Sprachgebrauche gemäss sind dieselben jetzt mit Rücksicht auf ihr grosses Vermögen Fluoreszenzlicht mit den charakteristischen scharfen Conturen hervorzurufen als Kathodenstrahlen zu bezeichnen.

$p = 0,10$: Von diesem Drucke an entwickelt sich eine eigenthümliche Erscheinung (vgl. Fig. 20), die freilich erst bei sehr tiefen Drucken voll entwickelt ist, deren Entstehung nur dadurch klar wird, dass man sie mit abnehmendem Drucke verfolgt: Wie oben erwähnt wurde, dringt in der Medianebene das Licht weiter gegen die Wand vor, als an den Stellen a und b , wo jetzt seine Entfernung e etwa $= 1,2$ cm geworden ist. Die am weitesten vorgeschobene Lichtpartie wird aber immer dünner indem sich hinter ihr ein relativ dunkler Raum ausbildet,

der erst weiter hinten durch einen hellen Lichtbogen abgeschlossen wird, der sich von der Stelle a bis zu der Stelle b hin erstreckt. Es hat also den Anschein, als ob sich dem Zwischenraum der Condensatorplatten entsprechend ein dunkler Raum in die Lichtsäule hineinerstreckte; diese Erscheinung bildet im gewissen Sinne gerade das Gegenstück zu der oben geschilderten, insofern als hier nicht lichtlose Räume, sondern strahlige Lichtgebilde die Condensatorplatten begleiten. Sie ist durch die Nähe der Condensatorplatten bedingt; denn entfernt man dieselben von der Flasche, so schliesst sich der dunkle Raum und das Licht dringt mit einem hellen Vorsprunge in der Medianebene vor. Bei den niederen Drucken sondern sich also offenbar Bewegungen, welche sich bei höheren Drucken noch nicht deutlich genug gesondert ausbilden konnten.

Die Fluoreszenzbilder sind in Breite und Länge gewachsen, so dass sie jetzt mit ihren Conturen in einander übergreifen.

$p=0,034$: Die Lichtsäule ist bis auf $e=1,5$ cm an a und b gegenüber zurückgewichen; dazwischen dringt ein dunkler Raum (f in Fig. 20) halbkreisförmig vor. Diese Erscheinung hängt nicht nur von dem Abstand der Condensatorplatten von der Glaswand, sondern auch von dem Abstand ϵ_2 der Platten von einander ab; bis zu Abständen ϵ_2 von 9 cm zeigt sich dieser Dunkelraum, bei grösseren Abständen dringt die Lichtsäule wieder in der Medianebene vor; bei $\epsilon_2 < 3$ cm erlöscht das Leuchten überhaupt. Bemerkenswerth ist dass bei kleinem gegenseitigen Plattenabstand ($\epsilon_2 < 5$ cm) das Fluoreszenzlicht verschwindet und deutliche Kathodenwirkung erst bei grösserer Plattenöffnung auftritt. Denkt man sich für die verschiedenen Fälle das Krafröhrendiagramm des Feldes construirt, so kann man diese Thatsache auch so aussprechen: Deutliche Kathodenwirkung tritt nur ein, wenn eine genügende Anzahl von Energiezellen in dem Gasraum eintreten, resp. wenn die Krafröhren weniger tangential als vertical zur Gefässwand stehen.

$p=0,023$: Bei dem gegenseitigen Plattenabstande $\epsilon_2 = 8,3$ cm, mit dem bei allen höheren Drucken gearbeitet wurde, erlischt die Erscheinung; sie tritt also unter den hier genauer angegebenen Bedingungen zwischen den Druckgrenzen von 18,29 bis 0,023 auf. Entfernte man die Platten bis zu einem Abstände $\epsilon_2 = 9$ cm, so trat von neuem Leuchten auf. Die Licht-

säule war bis auf eine Entfernung von $e = 2$ cm zurückgedrängt, sonst war der ganze Raum bis auf den halbkreisförmigen Dunkelraum mit weisslichem Lichte erfüllt, das nahe aber nicht ganz bis an die Wände herangeht.

Schiebt man zwischen den Rändern der Platten und den Aussenwänden der Flasche dünne Metallbleche ein, welche beide tangiren, so ziehen sich die Ovale zu hellen Streifen zusammen, die den Berührungsstellen genau gegenüberliegen; die Krümmung der Begrenzungslinie wird also durch die Krümmung der Plattenränder hervorgerufen. Legt man um die Hälfte der Flaschen schmale Stanniolstreifen herum, die man mit den Condensatorplatten in Berührung bringt, so erhält man Licht auf allen den Streifen gegenüberliegenden Stellen, d. h. ein breites Fluorescenzband, welches an der oberen und unteren Grenze, sowie der Mitte, also den Anlagerungsstellen gegenüber am hellsten ist. Die Streifen zeigen also längs ihrer ganzen Ausdehnung die Kathodenwirkung.

b) Ganz analog verliefen die Erscheinungen bei dem kleineren der oben erwähnten Cylinder von 12 cm Länge und 7 cm Breite.

Bei einem Druck von $p = 0,06$ mm war bei der kleineren Flasche das röthliche Licht bis in die Hälfte des Entladungsröhres zurückgedrängt, welche der Condensatorplatte abgewandt ist; dann zeigte sich die Erscheinung Fig. 20. Gegen die Condensatorplatte hin wird das Licht m im allgemeinen durch eine Ebene ziemlich scharf begrenzt, an den Stellen, welche den Zwischenraum zwischen den Condensatorplatten entsprechen, drang in das Licht ein bogenförmiger dunkeler Einschnitt f vor. Zu beiden Seiten desselben gingen relativ lichtschwache, nach aussen gekrümmte, röthliche Bänder u und r nach den den Condensatorplatten nächstliegenden Stellen a und b . Sie entsprechen zu diesen hin und von ihnen fortgehenden Oscillationen. Glimmlichtstrahlen etc. waren hierbei nicht mehr zu sehen.

Die Erscheinung ändert ihren Charakter wenig bei Annähern des Condensators an die Flasche oder Entfernen von derselben, bei Aenderung des Potentials durch Aenderung der Länge der primären Funkenstrecke, Aenderung der Capacität des Condensators u. s. f.

Die den zurückgedrängten Cylinder röthlichen Lichtes mit den Condensatorplatten verbindenden Lichtbögen treten auch in engeren Röhren auf, sind dort aber nur unter besonders günstigen Versuchsbedingungen zu beobachten (vgl. Fig. 26).

B.. Röhren.

In einem 3,5 cm weitem, ca. 40 cm langem Rohre gestalteten sich die Erscheinungen wie folgt:

Bei einem *Druck* $p = 2$ mm setzen sich *ohne* Brücke, an den Punkten *a* und *b* des Rohres vgl. Fig. 21, welche den Condensatorplatten gegenüber gelegen sind, senkrecht zu der Rohrwand, zwei blaue Bündel, Glimmlichtstrahlen, an. Von *a* geht die rothe Lichtsäule zunächst bis an die Wand, etwa in die Mitte zwischen den beiden Condensatorplatten hin bis *c*, breitet sich dann aus, um mit dem von *b* ausgehenden Glimmlichtstrahlen ihr Vereinigung zu suchen, die Erscheinung ist also unsymmetrisch. Auf beiden Seiten bei *a* und *b* ist das rothe Licht durch den dunklen Trennungsraum von den Glimmlichtstrahlen getrennt. In den von *a* und *b* nach aussen gelegenen Theilen ist ebenfalls rothes Licht zu sehen.

Entfernt man die Condensatorplatten von dem Rohr, so verschwindet bei diesem, sowie bei allen folgenden Versuchen das blaue Glimmlicht. Rückt man die Condensatorplatten sehr nahe zusammen, so entsteht das Bild Fig. 22.

Legt man eine Brücke über, so wird die Erscheinung *vollkommen symmetrisch* (Fig. 9). Bei *a* und *b* setzen sich die Glimmlichtbündel an, von denen das rothe Licht durch dunkle Zwischenräume getrennt ist.

Die Erscheinung ist aber nicht etwa in der Weise symmetrisch, dass sich die beiden Erscheinungen über einander lagern, die den zwei Fällen entsprechen, wo abwechselnd die eine oder die andere Condensatorplatte die positive ist, sondern nach den Aussehen der Lichterscheinung zu schliessen, müssen dauernd beide Condensatorplatten negativ sein (vgl. oben); die Erklärung ist dieselbe wie wir sie früher gegeben haben (Wied. Ann. 50. p. 34).

Bei abnehmendem Drucke entwickeln sich die Glimmlichtstrahlen immer kräftiger und dringen endlich bis zur gegen-

überliegenden Wand vor, wie es Fig. 23 zeigt; die entsprechende Erscheinung ohne Brücke stellt Fig. 24 dar.

Bei noch weiter abnehmendem Druck bis zu $p = 0,029$ mm ist an den Condensatorplatten kein Glimmlicht mehr deutlich zu sehen, gegenüber tritt deutliches grünes Licht auf. Die ursprünglich rothe, jetzt weissliche Lichtsäule ist gegenüber den Condensatorplatten zur Seite gedrängt, es ist um diese herum ein dunkler Raum entstanden (Fig. 25).

Evacuirt man noch mehr, so weicht die weissliche Lichtsäule auch an den Stellen zwischen den Condensatorplatten zurück, bis endlich die Entladung durch die Dunkelräume ganz abgeschnürt wird; dann erlischt sie momentan.

Die dunklen Räume um die Condensatorplatten erstrecken sich um so mehr in das Gas hinein, je verdünnter es ist.

Leitet man bei höherem Druck diejenigen zwei Stellen a_1 und b_1 (Fig. 27) des Rohres ab, die auf den den Condensatorplatten gegenüberliegenden Stellen gelegen sind, so treten auch an diesen Glimmlichtstrahlenbündel α_1 und β_1 auf, zwischen denen röthliches Licht liegt. Evacuirt man weiter, so erhält man etwa das Bild 28, dabei sind zugleich durch Entfernen der Condensatorplatten vom Rohr die Glimmlichtstrahlen verkürzt, die den ursprünglichen von a und b ausgehenden α und β sich zukehren. Zu den Ableitungen a_1 und b_1 strebt ebenfalls röthliches Licht hin; verschiebt man die Ableitung Fig. 29, so ändert sich die Neigung beider Glimmlichtstrahlenbündel, indem stets α und α_1 und β und β_1 einander sich zuwenden.

Die ganze Erscheinung dürfte sich darauf zurückführen lassen, dass wir bei Ableitung zweier Stellen, gleichsam zwei Condensatoren, statt eines einzigen haben.

Auch ohne Brücke erhält man solche „secundäre Glimmlichtbündel“, nur sieht man dann auch hier, dass die Erscheinung unsymmetrisch ist (Fig. 29).

C. Erscheinung, wenn sich Condensatorplatten im Innenraum eines Hohlcylinders befinden.

Ausnehmend elegant gestalten sich den eben beschriebenen Erscheinungen entsprechenden Phänomene, wenn man in den inneren Cylinder des p. 242 beschriebenen doppelwandigen Rohres die Platten (3,5 cm Radius) eines kleinen Platten-

condensators mit seiner Axe parallel der Röhrenaxe einschiebt; dann entsteht in dem Mantelrohr eine nach allen Seiten gleichmässige Erscheinung. Zunächst befinden sich den Plattenrändern gegenüber zwei blaue Ringe aus Glimmlicht, zwischen ihnen ein rother, breiter, heller Cylinder von ungestörtem, rothem Licht und ausserhalb des Glimmlichtes ein allmählich nach aussen schwächer werdender rother Cylinder; beide Cylinder sind von den blauen Ringen durch dunkle Trennungsräume getrennt.

D. Parallelepipedische Gefässe neben den Condensatorplatten.

Wurden die p. 240 erwähnten parallelepipedischen Gefässe so neben die Condensatorplatten gestellt, dass die Ränder derselben ihre Längsseiten berührten, so zeigten sich im wesentlichen dieselben Erscheinungen, wie in den behandelten Fällen.

Bei dem parallelepipedischen Gefäss liess sich besonders deutlich zeigen, dass die Dunkelräume, die auftreten, wenn das Gefäss zwischen und wenn es neben den Condensatorplatten sich befindet den gleichen Vorgängen ihre Existenz verdanken. Stellt man das Gefäss zwischen die Platten, zieht es dann langsam zwischen denselben heraus, schiebt unter gleichzeitigem Nachrücken der Brücke die Condensatorplatten zusammen und wieder an das Gefäss heran, so entstehen aus den Dunkelräumen im ersten Falle diejenigen im letzten Falle.

Wir haben hier die schon in einer früheren Arbeit (Wied. Ann. 49. p. 44. 1893) erwähnte *Anziehung, welche die röthlichen Lichtsäulen verschiedener evacuirter Räume aufeinander ausüben, genauer verfolgt*. Wird dem parallelepipedischen Gefäss von aussen her eine leuchtende Röhre genähert, so wird die sogenannte positive Lichtsäule abgelenkt und nach aussen, zur Röhre hin, gezogen. Diese Wirkung leuchtender Lichtsäulen aufeinander hängt mit ihrer Leitfähigkeit zusammen; man erhält in der That dieselbe Anziehung, wenn man irgend einen Leiter dem Gefässe nähert. Offenbar wird durch diesen wie vorher durch das leuchtende Gas die Energievertheilung im ganzen Felde geändert, und dadurch das Ausbiegen der Lichtsäulen herbeigeführt.

III. Anhang. Ueber Kathodoluminescenz unter dem Einfluss der durch Oscillationen erregten Kathodenstrahlen.

Bei der hier verwendeten Art der Erregung eines verdünnten Gases zum Leuchten treten die Kathodenerscheinungen schon bei auffallend hohen Drucken auf. In besonderem Maasse gilt dies von den Kathodenstrahlen. Legt man ein nicht zu weites Rohr an die Condensatorplatten des Endcondensators an, so erhält man bei Luft schon bei Drucken von 2—3 mm, bei Wasserstoff bei noch höheren Drucken deutliche Kathodenstrahlenwirkungen, z. B. grünes Licht an den den Berührungsstellen der Platten gegenüberliegenden Punkten des Rohres. Vor allem treten hier die Phosphoreszenzerscheinungen dazu geeigneter Substanzen unter dem Einflusse des Kathodenlichtes (*Kathodoluminescenz*) bei verhältnissmässig sehr hohen Drucken auf. Dadurch bietet sich ein Weg, auch flüchtigere, namentlich organische Substanzen auf ihre Kathodoluminescenz hin zu untersuchen, die sich sonst dieser Prüfung entziehen, weil sie das Vacuum, welches bei den gewöhnlichen Versuchsbedingungen ein sehr vollkommenes sein muss, sofort verderben würden. Wir haben vorläufig eine Reihe von Substanzen nach dieser Richtung hin geprüft. Da die von den Berührungsstellen der Platten ausgehenden Kathodenstrahlen bei abnehmendem Drucke rasch divergiren und dadurch auf dieselbe Fläche bei niederen Drucken viel weniger Energie auffällt, als bei höheren Drucken, so haben wir statt der einen Condensatorplatte einen unten abgerundeten Stift verwendet. Berührt man mit dem Stift die Rohrwand, so erhält man bei geeigneter Brückenstellung sehr helle Kathodenerscheinungen.

Um eine grössere Reihe von Substanzen gleichzeitig untersuchen zu können, haben wir die folgende Anordnung getroffen:

Das 45 cm lange, 2,5 cm weite Rohr (Fig. 31) ist rechts bei *P* durch einen Schliff mit der Pumpe verbunden, an der sich zugleich das MacLeod'sche Manometer befindet. Links ist das Rohr durch den weiten Schliff *S* geschlossen. Durch diesen werden Glimmerblättchen *a* mittels eines Glasstäbes eingeschoben, auf denen die zu untersuchenden Substanzen liegen.

An dem Rohre *R* entlang gleitet der mit dem einen der Lecher'schen Drähte *L*₂ verbundene, unten bei *k* etwas ver-

dicke und abgerundete Metallstift *J* und zwar in dem isolirenden Glasrohr *g*, welches mit der Hülse *h* verbunden ist, die auf dem dem Rohre *R* parallelen Glasstab *ss* sich hin- und herschiebt. Der andere Lecher'sche Draht ist zu einer weit entfernt stehenden isolirten Metallplatte geleitet. Durch Verschieben des Stiftes *J* kann man leicht eine grosse Reihe von Substanzen nacheinander bei demselben Drucke, d. h. derselben Ausbildung der Kathodenstrahlen untersuchen.

Stets war das Phosphoreszenzlicht erheblich heller, wenn die Brücke aufliegt, als ohne Brücke, wiewohl im letzteren Falle die Potentiale viel höher steigen, als im ersten Falle. Man sieht auch in diesem Falle wieder, dass es gar nicht so sehr auf die Höhe der Potentiale ankommt, als vielmehr auf die Regelmässigkeit und den lange andauernden ungestörten Verlauf der electrischen Bewegungen.

Unter anderen haben wir die folgenden in der eben angegebenen Weise zum Leuchten erregten Substanzen im Spectroskop und im rotirenden Spiegel untersucht. Am intensivsten und bei den höchsten Drucken leuchtete ein von der Firma Schuckardt in Görlitz bezogenes und als „Grünlich-blaue Leuchtfarbe“ bezeichnetes Präparat. Schon bei Drucken von 2 mm war das Phosphoreszenzlicht sehr hell; im rotirenden Spiegel legt sich das Licht in ein schnell abklingendes Grünlichblau und ein sehr lange nachleuchtendes Gelb auseinander.

Substanz	Farbe des Lumineszenzlichtes	<i>p</i> =
1) Gewöhnliche Balmain'sche Leuchtfarbe	intensiv blau	(1,9) 0,15
2) Magnesia usta	hell roth	(1,2) 0,17
3) Schwefelsaures Chinin	blass blau	(1,3) 0,16
4) Uranglas (3 Proc.)	grün	(1,1) 0,15
5) Didymglas (3 Proc.)	bläulich	(1,0) 0,14
6) Magnesium-Platincyänür	intensiv blau	(1,2) 0,18
7) Heptadecyltolylketon ($C_{17}H_{35}.CO.C_6H_4.CH_3$)	bläulich	(1,4) 0,15
8) Rubin	feuerroth	(1,8) 0,29
9) Harmalin	schwach erdigroth	(2,0) 0,23
10) Aesculin	intensiv blau	(2,0) 0,16
11) Weisse Schreibkreide	dunkelroth	(2,0) 0,15
12) Reten	blau	(2,0) 0,38
13) Anthracen	grün	(2,0) 0,40
14) Leuchtfarbe „Grünblau“	grünlich weiss	(2,2) 0,18

In der vorhergehenden Tabelle bedeuten die eingeklammerten Zahlen der Columnen *p* die Drucke, bei denen das Leuchten eben begann, die nicht eingeklammerten Zahlen die Drucke, bei denen es ungefähr das Maximum erreicht hatte.

Anthracen zeigt zwei Helligkeitsmaxima im Grün.

Die Lichtemission ist in dem vorliegenden Falle eine sehr erhebliche im Vergleich zu der zur Anregung verwendeten Energie. Wurde von der oben erwähnten „Grünblau-Leuchtfarbe“ etwas in einem kleinen Löffelchen in die Mitte einer evacuirtten Glaskugel gebracht, so wurde beim Aufsetzen des Stiftes *J* an die äussere Glaswand ein so intensives Leuchten erzielt, dass man dabei lesen konnte. Nichtsdestoweniger waren aus dem Stifte kaum merkliche Funken zu ziehen. Wir haben die hier erhaltene Erleuchtung mit der einer durch ein mittelgrosses Inductorium angeregten Puluj'schen Lampe mit Balmain'scher Leuchtfarbe verglichen und die Helligkeiten der Grössenordnung nach gleich gefunden. Dabei sind die an den Polen des Inductoriums auftretenden Spannungen aber ausserordentlich gross und die bewegten Electricitätsmengen noch erheblich grösser als bei dem von uns verwandten Schliessungskreis. Wir haben bei unserer Anordnung also eine höchst ökonomische Lichtquelle. Eine genaue Untersuchung der Phosphorescenzspectra, eine Berechnung der Grösse des Energieumsatzes etc. muss einer anderen Mittheilung vorbehalten bleiben.

Erlangen, Physik. Inst. d. Univ., Juni 1883.

3. Die Dissociationswärme in der electrochemischen Theorie; von H. Ebert.

Jede Entwicklungsstufe der Chemie hat Versuche aufzuweisen, sich von der Natur der die Atome in den Verbindungen zusammenhaltenden Kräfte Rechenschaft zu geben. Im engsten Anschluss an die von Hrn. Kekulé begründeten Lehre von der Valenz hat Hr. H. v. Helmholtz auf Grund der von Faraday aufgefundenen Gesetze der Electrolyse zunächst bei Electrolyten gezeigt, dass wir uns jede Valenzstelle mit einem electrischen Minimalquantum, der „Valenzladung“, die wie ein electrisches Atom selbst nicht mehr theilbar ist¹⁾, behaftet denken müssen, sodass die chemischen Affinitäten wesentlich bestimmt sind durch die electrostatischen Wechselwirkungen dieser elementaren Ladungen, welche an den körperlichen Atomen der verschiedenen Arten haften. Nach dieser

1) *Anmerkung.* Dass es auch für die Electricität kleinste, nicht mehr theilbare Quantitäten gibt, die mit den kleinsten Theilen ponderabler Masse verbunden sind, lässt sich noch anders ausdrücken: Ist e dieses electrische Elementarquantum, und sind X, Y, Z die Componenten der von diesem ausgeübten Kräfte, so ist

$$e = -1/4\pi \cdot (\partial X/\partial x + \partial Y/\partial y + \partial Z/\partial z).$$

Der Klammerausdruck ist aber nichts anderes, als die „Convergenz der electrischen Kraftlinien“ (Maxwell, Treatise 1. § 25. p. 29. 2. Edit.), vgl. auch Ol. Heaviside, Electrical Papers. 1. p. 210. 1892), sodass man auch sagen kann: Die Convergenz der electrischen Kraftstrahlen nach einem Atom ponderabler Materie hin kann nicht unter eine gewisse Grenze sinken. Hiernach scheint die Existenz electrischer Elementarquantum eng mit den *geometrischen* Eigenschaften unseres Raumes und seiner Erfüllung mit Materie zusammenzuhängen. Bei Zugrundelegung bestimmterer mechanischer Vorstellungen lassen sich auch dafür wieder Gründe angeben, so z. B., wenn die Krafftröhren mit Wirbelfäden des Aethers identificirt werden, wie es in einigen mechanischen Theorien des electrischen Feldes geschieht. Solche Wirbelfäden können nur entweder in sich zurücklaufen oder an den in dem Aether befindlichen körperlichen Atomen enden; da sie aber einen bestimmten Querschnitt haben müssen, so kann an einem kleinsten körperlichen Partikel immer nur eine begrenzte Anzahl von ihnen enden.

electrochemischen Theorie muss die Dissociationsarbeit, die aufgewendet werden muss, um ein electrisch neutrales Molecül in seine beiden electrisch polar verschieden geladenen Bestandtheile zu zerlegen, abgesehen von der Arbeit gegen die chemischen Kräfte, identisch sein mit der Arbeit, die aufgewendet werden muss, um die electrischen Valenzladungen aus der Entfernung, die sie im Molecül haben, in so grosse Entfernungen zu bringen, dass wir die Molecüle als dissociirt ansehen können. Die Dissociationswärme muss also zum Theil oder ganz äquivalent sein einer *electrischen Arbeit*. Wir werden sehen, dass dies wirklich der Fall ist, ja dass die Dissociationswärme schon vollkommen bei der Lösung der electrostatischen Anziehungen der Valenzladungen aufgebraucht wird, sodass neben den electrischen rein chemische Kräfte ganz zurücktreten.

1. Haften die Valenzladungen $+e$ und $-e$ an der Valenzstelle je eines zu einem electrisch neutralen Molecül verbundenen Atoms, so würden diese sich in der Entfernung r mit der Kraft $f = -e^2/r^2$ Dyne electrostatisch anziehen.

Wie diese Elementarquanta in den Atomen gelagert sind, wissen wir nicht. Aus der Thatsache der Strahlung, die wir auf Schwingungen der Valenzladungen zurückführen können¹⁾, müssen wir schliessen, dass sie um gewisse mittlere Lagen oscilliren, doch ist nichts näheres über die Entfernung dieser Schwingungscentren im Molecül bekannt.

In erster Annäherung können wir die Atome als Kugeln betrachten, die sich beim Molecül unmittelbar nebeneinander lagern. Dann stimmt der Durchmesser d der sogenannten Wirkungssphäre des Molecüles der Ordnung nach mit der Summe der Kugeldurchmesser überein. Die einfachste Annahme, die wir bezüglich der Schwingungen der Valenzladungen machen können, besteht dann darin, dass wir sie in jedem Atom symmetrisch zum Mittelpunkte uns erfolgend denken. Dann ist die mittlere gegenseitige Entfernung der Valenzladungen im nicht dissociirten Molecül gleich $\frac{1}{2}d$ zu setzen. Darnach würde man, um die Valenzladungen aus der Entfernung, die sie im Molecül im Mittel voneinander haben, bis

1) H. Ebert, Wied. Ann. 49. p. 651. 1893.

in solche Entfernung zu bringen, in der sie nicht mehr aufeinander wirken, pro Molecül die Arbeit $a = -e^2/(\frac{1}{2}d)$ Ergs, pro moleculare Gewichtsmenge die Arbeit $A = -z \cdot e^2/(\frac{1}{2}d)$ Ergs zu leisten haben, wenn z die Zahl der Molecüle in dieser bezeichnet.

Wenn demnach neben den electricischen Kräften diejenigen anderer Art, wie chemische Affinitätskräfte und die gravitirenden Kräfte der ponderabeln Massen, zurücktreten, so muss die Dissociationsarbeit vollkommen bestimmt sein durch Valenzladung, Zahl der Molecüle in der molecularen Gewichtsmenge und Molecüldurchmesser. Von der Gravitationsarbeit hat schon Hr. H. v. Helmholtz¹⁾ gezeigt, dass sie neben der electricischen Arbeit verschwindet, da die electricischen Kräfte der Ladungen viele billionenmal grösser sind, als die gravitirenden Kräfte der entsprechenden materiellen Träger. Da sich zeigen wird, dass die aus den genannten Grössen berechnete Dissociationsarbeit mit der experimentell bestimmten der Grössenordnung nach vollkommen übereinstimmt, so können neben den electricischen Kräften auch specielle chemische Kräfte keine besondere Rolle spielen, sondern wir müssen schliessen, dass *die chemische Affinität wesentlich eine electricische Eigenschaft der kleinsten Theilchen ist.*

2. Hr. F. Richarz²⁾ hat schon früher gezeigt, dass wir bei der Untersalpetersäure zu plausibelen Werthen für die Wirkungssphäre des Molecüles kommen, wenn wir die zur Dissociation von N_2O_4 in $2 \cdot NO_2$ nöthige Arbeit als electricische, gegen die Anziehungskräfte der Elementarladungen geleistete Arbeit betrachten; er nimmt dabei an, dass an der freien Valenzstelle der einwerthigen Gruppe



solche Elementarladungen haften.

Es musste von Interesse sein, eine derartige Rechnung für den wichtigen Fall eines elementaren Gases durchzuführen.

1) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden. 2. p. 317. 1884.

2) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrhein. Gesellsch. zu Bonn. Sitzung vom 12. Jan. 1891. p. 17. Vgl. auch Verhandl. der Phys. Ges. zu Berlin. 10. Nr. 11. Sitzung vom 26. Juni 1891. p. 73.

In dieser Beziehung empfehlen sich der Wasserstoff und der Joddampf, da für beide bestimmte Angaben über die Dissociationswärme vorliegen. Nach der v. Helmholtz'schen electrochemischen Theorie haften beim Wasserstoff die beiden Atome im Molecül zusammen, weil das eine an seiner Valenzstelle ein positives Elementarquantum besitzt, welches ihm z. B. auch in einem Electrolyten zukommen würde, das andere dagegen seine positive Ladung etwa bei einem electrolytischen Processe gegen eine ebenso grosse negative Ladung hat eintauschen müssen und nun also negativ geladen ist; daher verhält sich dann das Wasserstoffmolecül nach aussen electrisch neutral. Analoges gilt für das Jod. Die Vorstellung eines aus einem positiven und negativen Atom bestehenden Molecüles haben die Hrn. W. Giese, A. Schuster, J. J. Thomson, Elster und Geitel u. a. mit Erfolg schon benutzt zur Erklärung einer Reihe von Erscheinungen der Gasentladungen.

Ueber die Dissociation des Wasserstoffes besitzen wir experimentelle Daten. Hr. E. Wiedemann hat 1880 bei seinen Versuchen über das thermische und optische Verhalten von Gasen unter dem Einflusse electrischer Entladungen die Wärmemenge W , die nöthig ist, um die Molecüle des Wasserstoffes, welche das Bandenspectrum zeigen, in die einzelnen Atome, die dann das bekannte Linienspectrum geben, zu zerlegen, zu 128300 Grammcalthorien pro Gramm Wasserstoff bestimmt. Diese Zahl ist als oberer Grenzwert für die Dissociationswärme des H_2 anzusehen, da in ihr noch diejenige Wärmemenge enthalten ist, welche anzuwenden ist, um den Wasserstoff bis an die Dissociationsgrenze zu bringen. Doch kommt dieser Werth der wahren Dissociationswärme jedenfalls sehr nahe.

Für den Wasserstoff geben also directe calorimetrische Messungen $W_H \leq 1,283 \cdot 10^5$ cal., oder auf eine moleculare Menge Wasserstoff bezogen: $W_H \leq 2,566 \cdot 10^5$ cal.

Für den Joddampf hat Hr. L. Boltzmann¹⁾ aus dem Gang der Dissociation mit der Temperatur nach den Beobachtungen von Fr. Meier und J. M. Crafts die Dissociationswärme zu $y = 112,5$ cal. pro Gramm berechnet. Um eine dem

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad. II. Abth. 88. p. 861. 1888.

Moleculargewicht 253,6 des J_2 , entsprechende Gewichtsmenge zu dissociiren, sind also $2,853 \cdot 10^4$ cal. nöthig.

Wie man sieht, ist diese Zahl mit dem von Hrn. E. Wiedemann auf gänzlich davon verschiedenen Wege erhaltenen Werthe für den Wasserstoff der Grössenordnung nach vergleichbar. Dass sie kleiner ist als dieser, stimmt mit der Thatsache überein, dass der Joddampf schon bei Temperaturen dissociirt ist, bei denen dies beim Wasserstoff noch nicht der Fall ist, dass das Bandenemissionsspectrum des Joddampfes nur sehr schwer zu erhalten ist u. a.

In Ergs umgerechnet geben die Messungen des Hrn. E. Wiedemann für den Wasserstoff die Dissociationsarbeit

$$A_H \leq 1,1 \cdot 10^{13} \text{ Ergs,}$$

die theoretischen Betrachtungen des Hrn. Boltzmann für den Joddampf die Dissociationsarbeit

$$A_J = 1,2 \cdot 10^{13} \text{ Ergs,}$$

immer bezogen auf moleculare Mengen.

3. Alle anderen Daten, welche wir zur Durchführung der Rechnung brauchen, liefert die Electrolyse und die kinetische Gastheorie.

Aus den neuesten Bestimmungen der Hrn. F. und W. Kohlrausch über die von 1 Amp. in 1 Sec. ausgeschiedene Knallgasmenge berechnete Hr. F. Richarz¹⁾ die Grösse des electrischen Elementarquantums e zu $1,29 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$. Ich selbst fand auf ganz anderem Wege, nämlich bei der Annahme, dass die Strahlungsenergie eines leuchtenden Dampfes herrühre von electrischen Schwingungen dieser Valenzladungen, $e = 0,14 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$, also eine Zahl, welche der Grössenordnung nach vollkommen mit der ersten vergleichbar ist und dadurch wieder umgekehrt die genannte Annahme rechtfertigt.²⁾

Die kinetische Gastheorie gibt für den Molecüldurchmesser $d = 10^{-8} \text{ cm}$ und für die Zahl von Wasserstoffmoleculen in der Gewichtseinheit $6,7 \cdot 10^{23}$; in der molecularen Gewichtsmenge

1) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. zu Bonn, Sitzung vom 12. Jan. 1891. p. 23.

2) H. Ebert, Arch. scienc. phys. et nat. Genève (3) 25. 15. Mai 1891. p. 501 und Wied. Ann. 49. p. 651. 1893.

irgend eines Gases oder Dampfes sind also $z = 1,3 \cdot 10^{24}$ Molecüle enthalten.¹⁾

Setzt man diese Werthe (für e nehmen wir den Richarz'schen) in die oben p. 3 angegebene Formel ein, so erhält man:

$$A = 4,3 \cdot 10^{13} \text{ Ergs.}$$

Dieser Werth stimmt in der Grössenordnung vollkommen mit dem oben angegebenen Werthe für den Wasserstoff $A_H \leq 1,1 \cdot 10^{13}$ und dem für den Joddampf $A_J = 1,2 \cdot 10^{13}$ Ergs überein, ja er ist sogar etwas grösser als der letztere.

Hieraus ergibt sich also: *Die gesammte zur Dissociation des Wasserstoff- und Jodmolecüles nöthige Arbeit wird zur Ueberwindung der rein electrischen Anziehungskräfte der Valenzladungen verwendet.*

4. Dass diese Dissociationswärme so vollkommen in der electrischen Arbeit aufgeht, zeigt in Uebereinstimmung mit vielen anderen Thatsachen, dass die *chemischen Affinitätskräfte wesentlich electrischer Natur sind, dass die electrostatischen Kräfte, welche die Ladungen an den Valenzstellen aufeinander ausüben, bei weitem die „mächtigsten unter den von den Atomen überhaupt ausgeübten Kräften sind“²⁾, und dass im Speciellen eventuelle chemische Kräfte der geladenen Atome nur verschwindend klein gegenüber den electrischen Kräften derselben sein können.* Dies scheint mir von grosser Bedeutung für die Theorie der chemischen Kräfte überhaupt zu sein.

Erlangen, Juli 1893.

1) Ich benutze die Gelegenheit, um einen kleinen Fehler in der Grössenordnung zu verbessern, der sich in Hrn. E. Wiedemann's Arbeit über die „Mechanik des Leuchtens“ eingeschlichen hat, und auf den aufmerksam zu machen Hr. Richarz die Güte hatte. Dort ist (Wied. Ann. 37. p. 238. 1889) das Gewicht eines Wasserstoffmolecüles zu $15 \cdot 10^{-23}$ g angegeben, während es besser zu $15 \cdot 10^{-25}$ g angenommen wird, wie es hier geschehen ist. Mit Rücksicht darauf ändern sich die Zahlen dort ein wenig, ihre Grössenordnung und namentlich die daran angeknüpften Folgerungen bezüglich der Amplituden der Leuchtbewegungen werden dadurch aber nicht beeinflusst.

2) H. v. Helmholtz, Faraday-Rede. Vorträge und Reden. 2. p. 302. 1884.

4. Ueber die Aenderung der electricischen Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters: von Richard J. Holland.

1. Einleitung.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden zu dem Ende unternommen, festzustellen, wie die electricische Leitfähigkeit einer methylalkoholischen Lösung eines Electrolyts durch die Gegenwart eines gelösten Nichtleiters beeinflusst werde.

Des Weiteren ist darin der Zusammenhang zwischen „innerer Reibung“ und Leitfähigkeit studirt.

Während meiner Arbeit ist eine Untersuchung von Arrhenius¹⁾ über die Aenderung der Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen bei Zusatz von schlechten Leitern erschienen, wobei er als solche auch Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Isopropylalkohol und Aethyläther verwendete. Letztere Körper leiten indess noch den Strom wie Wasser, zum Theil sogar besser. In dieser Beziehung unterscheidet sich meine Untersuchung von der seinigen; indess habe ich auch einige Fälle studirt, wo beide zusammentreffen. Die dabei von Arrhenius aufgestellte Formel wird später Erörterung finden.

Es werden hier noch einige Hinweise auf die unser Problem sonst direct oder indirect berührende Litteratur gegeben werden dürfen.

Stephan²⁾ bestimmte den Reibungscoefficienten verschiedener Aethylalkoholwassergemische sowohl wie die electricische Leitfähigkeit mehrerer aus diesen Gemischen bereiteten verdünnten Lösungen. Er fand das Folgende:

„Das Leitungsvermögen der untersuchten alkoholisch-wässrigen Lösungen folgt aus dem der entsprechenden wässrigen durch Multiplication mit einem Factor, der nur vom Lösungsmittel abhängt, für die verschiedenen Salze aber derselbe ist. Das Leitungsvermögen sehr verdünnter wässriger

1) Vgl. Arrhenius, Zeitschr. f. Physik. Chem. **9**. p. 487. 1892.

2) Vgl. Stephan, Wied. Ann. **17**. p. 699. 1882.

Lösungen bestimmt sich bei wasserreichem Lösungsmittel vom Wasser an bis zu demjenigen von maximaler innerer Reibung durch die Gleichung:

$$\alpha = \frac{KH}{\eta}.$$

In dieser Formel bedeutet K Leitungsfähigkeit einer wässrigen Lösung von demselben Procentgehalte und derselben Temperatur, wie die alkoholische; H und η die inneren Reibungen des Wassers und der lösenden alkoholischen Flüssigkeit für die nämliche Temperatur.“

Die obige Formel gilt nur annähernd für sehr verdünnte wässrige Lösungen ($\frac{1}{100}$ normal) mit anderen Substanzen (Nichtleitern, wie Aceton) als Alkohol, andererseits aber durchaus nicht für gleichverdünnte methylalkoholische Lösungen mit denselben Substanzen. Im Fall alkoholischer Lösungen würde K die Leitfähigkeit der Normallösung, H ihre „innere Reibung“, α die Leitfähigkeit des Gemisches und η seine „innere Reibung“ bezeichnen. — Lenz¹⁾ bestimmte die elektrische Leitfähigkeit einer Reihe alkoholisch wässriger Lösungen (von 0 Proc. bis 80 Proc. Aethylalkoholgehalt) verschiedener Salze für wechselnde Concentrationsgrade. Er fand, dass sich für gewisse Salze der relative Widerstand der Lösungen durch die Formel $R = 100(1 + bv)$ wiedergeben lasse, in der 100 der Widerstand der wässrigen Lösung, v das Procentvolumen Alkohol und b eine Constante ist. Soweit meine Beobachtungen an 0,01 normalen wässrigen Lösungen reichen, trifft diese Formel weder für Aethylalkohol, noch für andere Nichtleiter zu. Die Curven des relativen Widerstandes liegen für 0,01 normale wässrige Lösungen mit einem Gehalt von 0 Proc. bis 20 Proc. an Nichtleiter convex gegen die Abscissenaxe, und daher wächst bei diesem Verdünnungsgrade das b der obigen Formel mit dem Plus an Nichtleiter. Auf methylalkoholische Lösungen mit denselben Substanzen trifft die Formel sehr viel besser zu, und dies ist leicht verständlich, da die Widerstandscurven hier nahezu gerade Linien bilden. Maxwell²⁾ entwickelt in seinem „Handbuch der Elec-

1) R. Lenz, Mémoir. de l'acad. de St. Petersburg. VII. Serie. 1882.

2) Maxwell, Electr. and Magn. 1. p. 440.

tricität und des Magnetismus“ einen Ausdruck, der den spezifischen Widerstand eines zusammengesetzten Mittels gibt. Auf diesen Ausdruck sowohl, wie auf Stephan's und Lenz' Formeln werde ich später, gelegentlich der Tabellirung der Resultate, eingehen.

2. Das Lösungsmittel.

Bei der Anwendung des Methylalkohols als Lösungsmittel war es von höchster Wichtigkeit, ihn so wasserfrei und überhaupt so rein wie möglich zu haben. Der gewöhnliche absolute Methylalkohol des Handels ist ein viel besserer Leiter als destillirtes Wasser, und dies in erster Linie zufolge seiner Verunreinigung durch Wasser. Das reinste Handelspräparat, das geprüft wurde, war der acetonfreie absolute Methylalkohol von Kahlbaum. Er besass in dem benutzten Gefäss einen mittleren Widerstand von ca. 11000 Siemens-Einheiten bei 18° C. und eine entsprechende Leitfähigkeit von $7,9 \times 10^{-10}$. Um den Alkohol so wasserfrei als möglich zu erhalten, wurde er mit überschüssigem reinen wasserfreien Kupfersulfat durchgeschüttelt und aus einem Kolben, der auch davon enthielt, bei einer Temperatur von ca. 75° C. abdestillirt. Der erste Theil des Destillates wurde ein zweites mal destillirt; in dieser Weise wurde ein Destillat erhalten, das bei 18° C. ein specifisches Gewicht von 0,7954, einen mittleren Widerstand von 55000 Hg-E. und eine entsprechende Leitfähigkeit von $1,55 \times 10^{-10}$ besass. Häufig besass das Destillat eine viel geringere Leitfähigkeit als die genannte, und einige wenige male eine höhere. Durch Destillation bei viel niedrigerer Temperatur (70° C.) oder durch zweimalige Destillation wurde ein Destillat mit einer Leitfähigkeit von ungefähr $0,95 \times 10^{-10}$ erhalten. Da aber diese zweifache Destillation sehr zeitraubend war und die Leitfähigkeit des ersten Destillates von der des zweiten nur wenig abwich, wurde die einfache Destillation als genügend angewandt. Es wurde dabei gerade nur so viel Alkohol auf einmal destillirt, als zur Herstellung einer einzigen Reihe Lösungen erforderlich war. Dies stellte sich als vortheilhafter heraus, wo so bedeutende Mengen Lösungsmittel nothwendig wurden, und besonders dem gegenüber, dass bei irgend welcher Aufbewahrung des Alkohols, auch in Flaschen mit eingeschliffenem

Stöpsel, seine Leitfähigkeit beträchtlich zunahm. In jedem Falle wurde vor der Bereitung einer Reihe Lösungen die Leitfähigkeit des Lösungsmittels bestimmt und der Betrag von dem jeder Lösung abgezogen.

3. Herstellung der Lösungen.

Die benutzten Salze waren KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 und NaCl , in so chemisch reinen Präparaten, wie sie von Kahlbaum erhältlich waren. Davon wurden die ersten fünf als chemisch rein betrachtet und, ehe sie in Lösung gebracht wurden, 3—6 Stunden im Luftbade getrocknet. CuCl_2 und NaCl wurden durch wiederholtes (dreimaliges) Umkrystallisiren gereinigt; CuCl_2 wurde so lange über dem Wasserbade getrocknet, bis es sein gesamtes Krystallwasser verloren hatte und zwar bei genügend niedriger Temperatur, um aller Zersetzung vorzubeugen. NaCl wurde vor dem Lösen einfach im Luftbade getrocknet. Das wasserfreie CuCl_2 wurde für die Herstellung der alkoholischen Lösung benutzt, das umkrystallisirte wasserhaltige für die wässrige Lösung.

Von den so behandelten Salzen wurde eine hinreichend concentrirte Lösung bereitet. Bei den fünf erstgenannten Salzen wurde der Konzentrationsgrad durch Abdampfen eines gemessenen Volumens (30 ccm bei $17,5^\circ$) Lösung und Wägung des getrockneten Rückstandes bestimmt; diese Bestimmung wurde zwei- oder dreimal wiederholt und aus den Resultaten das Mittel genommen; in keinem Falle wichen die Wägungen über einige Zehntel-Milligramme voneinander ab. Die Concentration der CuCl_2 -Lösungen wurde nach der ausgezeichneten galvanischen Methode von Classen¹⁾ festgestellt. Ein gemessenes Gewicht alkoholischer Lösung wurde verdampft und der getrocknete Rückstand in Wasser gelöst; die so erhaltene Lösung wurde verdünnt, mit Ammoniumoxalat neutralisirt, mit Oxalsäure angesäuert und dann durch einen Strom von ein oder zwei kleinen Bunsen-Elementen electrolysirt; die wässrige Lösung wurde verdünnt und wie oben behandelt. Die Bestimmungen wurden drei- oder viermal wiederholt; sie diffe-

1) Classen, Quantitative chemische Analyse durch Electrolyse. p. 78. 1892.

riren aber sehr wenig voneinander; die Menge des gelöst gewesenen CuCl_2 wurde aus dem mittleren Gewicht des Kupferniederschlags auf der Platinelectrode berechnet.

Jede 0,01 Normallösung wurde aus der concentrirten durch Verdünnen gewonnen; im Falle der Nitrats durch Verdünnung des erforderlichen Volumens ursprünglicher Lösung bis auf das gewünschte Volumen Normallösung; im Falle des CuCl_2 durch Verdünnen eines gemessenen Gewichtes ursprünglicher Lösung auf das gewünschte Volumen Normallösung. Die NaCl -Lösungen wurden durch Lösen der genau abgewogenen gewünschten Salzmenge hergestellt. Alle Lösungen wurden bei gleicher Temperatur, $17,5^\circ \text{C.}$, der der Graduirung des Verdünnungsgefäßes gemacht. Die Verdünnungsgrade waren 0,01, 0,001 und 0,0005 normal für KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 und NH_4NO_3 ; 0,01 und 0,001 für NaCl und 0,01 für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CuCl_2 . Die 0,001 und 0,0005 Normallösungen wurden aus den 0,01 normalen durch Verdünnen gewonnen. Die folgende Tabelle gibt die Moleculargewichte der Salze und die Anzahl Gramme Salz in jeder 0,01 Normallösung bei $17,5^\circ \text{C.}$ Die Moleculargewichte sind die Summen der Atomgewichte, wie sie in Ostwald's Lehrbuch der Chemie angegeben sind.

Lösung	KNO_3	NaNO_3	LiNO_3	NH_4NO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	CuCl_2	NaCl
Molec.-Gew.	101,177	85,099	69,071	80,21	164,082	134,846	58,51
$\frac{1}{100}$ norm., g/l	1,01177	0,85099	0,69071	0,8021	0,82041	0,67173	0,5851

Die benutzten indifferenten Substanzen waren Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, Aceton, Styrol, Glycerin, Aethylalkohol und Aethyläther so chemisch rein, wie sie nur zu erlangen waren.¹⁾

Die Lösungen jeder dieser Substanzen mit den Normallösungen wurden nach dem Volumen und bei der gleichen Temperatur wie oben, $17,5^\circ \text{C.}$, hergestellt; 5, bez. 10, 15, 20 ccm von jedem Nichtleiter wurden auf genau 100 ccm ver-

1) Die vier erst genannten Nichtleiter wurden auf ihre Leitfähigkeit und auf ihr Lösungsvermögen für die betreffenden Salze besonders geprüft. Dies zeigte, dass die Leitfähigkeit jedes Nichtleiters ganz ausserordentlich gering war; sie blieb ganz ungeändert, wenn die Nichtleiter mit den Salzen geschüttelt oder selbst damit erwärmt wurden.

dünnt; die gleiche Pipette und der gleiche Messkolben dienten für die Bereitung aller Lösungen. Die Lösungen wurden in Flaschen mit wohl eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt, um jeden Wechsel an Gehalt durch Verdunstung oder Wasseranziehung zu vermeiden.

4. Widerstandsbestimmungen.

Die Widerstandsmessungen wurden nach Kohlrausch's Methode mit Wheatstone'scher Brücke und Telephon bewirkt. Die benutzte „Brücke“ war die nach Wiedemann¹⁾ verbesserte.

Ehe irgend welche Messungen gemacht wurden, wurde sie nach der Methode von Strouhal und Barus kalibriert; die Kalibrirung zeigte, dass der aus der Ungleichförmigkeit des Drahtes entstehende Fehler sehr klein war, und zwar im mittleren Stücke des Drahtes, wo die meisten Messungen vorgenommen wurden, so klein, dass seine Correctur unterbleiben konnte; Widerstandsmessungen näher gegen die Enden hin wurden corrigirt. Der benutzte Widerstandskasten war ein Hartmann und Braun'sches Präcisionsinstrument mit Widerständen von 0,01—1000 S-Einheiten. Eine Vergleichung der Widerstände zeigte eine fast vollkommene Uebereinstimmung, nur in dem Falle der grösseren Drahtrolle, der der 1000 S.-E., fand sich eine geringe Abweichung. Das Telephon war gleichfalls von Hartmann und Braun und für solche Messungen höchst geeignet.

Um das störende Geräusch des Inductoriums zu vermeiden, wurde es in voneinander durch Watte getrennte Pappschachteln eingesetzt. Dies dämpfte den Schall so weit, dass mit Leichtigkeit und ohne Benutzung eines Antiphons Messungen vorgenommen werden konnten.

Bei Widerstandsmessungen von stark wechselnder Intensität stellte es sich als vortheilhaft heraus, mit der Stromstärke zu wechseln, d. h. sie bei stärkerem Widerstande zu verstärken und umgekehrt; dieselbe Wirkung lässt sich, und oft noch besser, durch veränderte Stellung des Unterbrechers erzielen.

Wie bekannt, lässt sich bei telephonischer Messung kleiner Widerstände die genaue Lage des „Schallminimums“ schwierig

1) G. Wiedemann, Elec. 1. p. 448.

bestimmen, ebenso bleibt auch andererseits der Ton im Falle starker Widerstände durch eine ganze Anzahl von Scalentheilen hindurch gänzlich aus.

Bei den nachfolgenden Messungen waren die Widerstände meist nicht so gross, um den Ton über mehr als drei Scalentheile hin ausbleiben zu lassen. Die Brückenablesungen wurden auf 0,1 eines Scalentheiles gemacht und als Lage des Schallminimums das Mittel aus den zwei abgelesenen Lagen des ausbleibenden Tones, oder aus den zwei Lagen des gleichstark hörbaren Tones genommen. Die Widerstandsbestimmung von jeder Lösung wurde vier- oder mehreremal wiederholt, zweimal unabhängig, und bei jeder unabhängigen Messung mit zwei verschiedenen Widerständen verglichen; das Mittel aus allen diesen Bestimmungen wurde der Rechnung zu Grunde gelegt.

Die Temperatur, bei der die Widerstände gemessen wurden, wurde mittels eines Thermostaten constant erhalten. Das benutzte Thermometer wurde auf $0,2^{\circ}\text{C}$. graduirt, es hatte so lange Scalentheile, dass sich $0,05^{\circ}\text{C}$. genau schätzen liessen. Es besass einen Nullpunktfehler von $+0,4^{\circ}\text{C}$.

5. Das Widerstandsgefäss.

Das bei allen Messungen angewandte Widerstandsgefäss war von F. O. R. Goetze (Leipzig) gefertigt. Da es zur Messung verhältnissmässig hoher Widerstände dienen sollte, war es wichtig, dass seine Capacität klein war.

Die Platinelectroden besaßen 9 qcm Oberfläche und 1 cm Abstand; um diesen Abstand absolut constant zu erhalten, waren sie in vier Glasstäbchen eingeschmolzen, deren Enden ihrerseits in die Gefässwände eingeschmolzen waren. Um jeden Wechsel im Flüssigkeitsvolumen durch Verdunstung oder Absorption zu verhindern, war das Gefäss durch einen sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel mit Capillarrohr geschlossen. Die Electroden waren an dicke Platindrähte geschweisst, die in zwei in die obere Gefässwand eingeschmolzene Glasröhren hineinragten. Diese Röhren waren mit Quecksilber gefüllt und gestatteten so eine rasche Einschaltung, wenn eine Messung gemacht werden sollte. Es gingen diese Röhren zugleich mit dem Gefässhalse durch eine Hartgummischeibe hindurch, die

dem Gefässe eine stabile Lage im Thermostaten sicherte. Die nebenstehende Skizze (Fig. 1) wird das Gesagte erläutern.

Ehe irgend welche Bestimmungen vorgenommen wurden, wurden die Electroden gut platinirt und dies noch zu widerholtenmalen im Verlauf der Untersuchungen.

5a. Bestimmung der Widerstandscapacität.

Die Widerstandscapacität k des Gefässes wurde mittelst zweier Normallösungen, einer 0,01 normal KCl-Lösung und einer

0,01 NaCl-Lösung, bestimmt. Die für die Zubereitung dieser Lösungen verwandten Salze wurden durch Umkrystallisiren gereinigt. Von jedem wurden unabhängig zwei Normallösungen durch Auflösen des genauen erforderlichen Gewichtes an getrocknetem Salz in 500 ccm Wasser von $17,5^{\circ}$ C. hergestellt. Wie aus der unten folgenden Tabelle zu ersehen ist, weichen die Widerstände der unabhängig voneinander bereiteten Lösungen sehr wenig voneinander ab. Der Widerstand der 0,01 Normal-KCl-Lösung wurde wiederholt gemessen, um sich zu versichern, dass die Widerstandscapacität des Gefässes keinerlei Veränderung erlitt; eine Vergleichung dieser Messungen erwies, dass sie unverändert blieb. Das zur Bereitung der Lösungen verwendete destillierte Wasser besass beim Einbringen in das Gefäss einen Widerstand von 16 555 S-Einheiten (bei 18° C.) und eine entsprechende

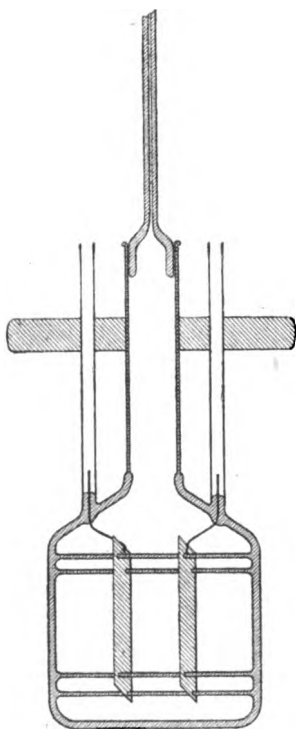


Fig. 1.

Leitfähigkeit von $5,26 \times 10^{-10}$. Da diese Leitfähigkeit eine viermal so grosse war, als die des von Kohlrausch benutzten destillirten Wassers, so schien es nöthig, dies bei der Berechnung der Capacität des Gefässes in Rechnung zu ziehen. Es wurde demgemäss der wirkliche

Widerstand jeder 0,01 Normallösung nach der Formel $w_{1+2} = (w_1 w_2) / (w_1 + w_2)$ berechnet, in der w_{1+2} den Widerstand der aus destillirtem Wasser von der obigen Leitfähigkeit bereiteten 0,01 Normallösung, w_2 den des Wassers und w_1 den Widerstand einer mit Wasser von fast unendlichem Widerstande bereiteten 0,01 Normallösung darstellen.

Die von Kohlrausch¹⁾ angegebenen Leitfähigkeiten von $K_{18} 10^{10} = 1147$ für 0,01 KCl und von $K_{18} 10^{10} = 962$ für 0,01 NaCl sind der Berechnung zu Grunde gelegt.

Die linke Seite der nachstehenden Tabelle gibt das Mittel aus den gemessenen Widerständen der Lösungen bei 18° C. und die entsprechende Capacität, berechnet aus der Formel

$$\kappa = \lambda w \text{ oder } \kappa = \frac{\mu w}{v};$$

die rechte Seite die berechneten Widerstände und die entsprechende Capacität. Diese letztere Capacität ($87\,736 \cdot 10^{-10}$) ist die durchweg zur Berechnung der Leitfähigkeit der Lösungen benutzte.

Tabelle I.

Lösung	Gemessene Wid. 18° C.	Capacität $\kappa = \lambda w$	w_1 berechnet $w_{1+2} = \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2}$	Capacität $\kappa = \lambda w$
I. 0,01 KCl	75,97	—	76,318	—
II. 0,01 KCl	76,148	—	76,498	—
Mittel:	76,059	87 239	76,408	87 639
I. 0,01 NaCl	90,95	—	91,45	—
II. 0,01 NaCl	90,66	—	91,157	—
Mittel:	90,80	87 854	91,308	87 836 87 736

6. KNO_3 als Beispiel.

Die folgende Tabelle gibt ausführlich die Beobachtungsergebnisse für die drei Verdünnungsgrade von KNO_3 . Zuerst wurde die Wirkung nur eines Nichtleiters bestimmt, daher waren zwei Reihen Normallösungen zu bereiten; die Leitfähigkeiten der zweiten Reihe weichen von denen der ersten um ein wenig mehr als 1 Proc. ab; gleichwohl beeinflusst diese Differenz,

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161. 1885.

die zum Theil auf einen kleinen Fehler aus der Bereitung der Lösungen bei ungleichen Temperaturen zurückzuführen ist, die Bestimmung der Wirkung des einzelnen Nichtleiters in keiner Weise. Die in der Tabelle gegebenen Temperaturen sind die corrigirten Thermometerablesungen; jeder Widerstand ist das Mittel aus vier oder mehr Messungen für eine und dieselbe Temperatur.

In der ersten Columne sind die Lösungen in Volumenprocenten v des Nichtleiters gegeben, in der zweiten und dritten Columne die mittleren Widerstände w für $23,2^\circ \text{C.}$ resp. $26,2^\circ \text{C.}$, in der vierten und fünften die aus $(\kappa/w) = K_{23,2} 10^{10}$ berechneten Leitfähigkeiten, in der sechsten die Temperaturcoefficienten, durch Division der Zunahme der Leitfähigkeit pro Grad C. durch die Leitfähigkeit für $23,2^\circ$ erhalten, in der siebenten die molecularen Leitfähigkeiten μ , erhalten aus $\mu = \kappa v/w$ oder K/m , wo m den Moleculargehalt in 1 l multiplicirt mit 10^8 .

Tabelle II.
0,01 normal KNO_3 .

Lösung	$w_{23,2^\circ}$	$w_{26,2^\circ}$	$\frac{\kappa}{w} =$ $K_{23,2^\circ} 10^{10}$	$\frac{\kappa}{w} =$ $K_{26,2^\circ} 10^{10}$	$\frac{\Delta K}{K_{23,2^\circ}}$	$\mu_{23,2^\circ} =$ $10^8 \frac{K}{m}$
CH_3OH	87500	—	1,0027	—	—	—
0,01 normal	116,19	112,23	754,1	780,7	0,01177	754,1
5% Benzol	127,77	123,50	685,6	709,4	0,01160	685,6
10% „	140,55	135,74	623,2	645,3	0,01183	623,2
15% „	157,12	151,61	557,4	577,7	0,01213	557,4
20% „	175,52	169,91	498,9	515,4	0,01103	498,9
CH_3OH	64375	—	1,3628	—	—	—
0,01 normal	114,79	111,03	762,9	788,8	0,01131	762,9
5% Toluol	126,31	122,42	693,2	715,3	0,01062	693,2
10% „	139,21	134,77	628,9	649,6	0,01101	628,9
15% „	155,12	149,88	564,2	584,0	0,01168	564,2
20% „	174,19	168,51	502,3	519,3	0,01127	502,3
5% Xylol	126,92	122,87	689,9	712,7	0,01101	689,9
10% „	140,14	135,89	624,7	644,3	0,01045	624,7
15% „	157,22	152,45	556,7	574,1	0,01046	556,7
20% „	176,76	171,35	495,0	510,7	0,01056	495,0
5% Terpentinöl	128,49	124,27	681,5	704,6	0,01134	681,5
10% „	143,80	139,20	608,8	628,9	0,01104	608,8
15% „	163,80	158,27	534,3	553,0	0,01168	534,3
20% „	187,16	181,25	467,4	482,7	0,01090	467,4

0,001 normal KNO_3 .

Lösung	$w_{23,2^\circ}$	$w_{26,2^\circ}$	$\frac{\kappa}{w} =$ $K_{23,2^\circ} 10^{10}$	$\frac{\kappa}{w} =$ $K_{26,2^\circ} 10^{10}$	ΔK $K_{23,2^\circ}$	$\frac{w_{23,2^\circ}}{10^8} K$ "
CH_3OH	87500	—	1,0027	—	—	—
0,001 normal	934,0	901,6	92,93	96,31	0,01212	929,3
5% Benzol	1012,8	972,8	85,62	89,19	0,01389	856,2
10% "	1095,5	1055,0	79,08	82,16	0,01298	790,8
15% "	1194,5	1152,0	72,44	75,16	0,01252	724,4
20% "	1307,1	1256,1	66,12	68,84	0,01371	661,2
CH_3OH	29140	—	3,081	—	—	—
0,001 normal	903,2	868,4	94,06	97,95	0,01378	940,6
5% Toluol	983,3	947,3	86,14	89,53	0,01312	861,4
10% "	1068,5	1027,5	79,03	82,13	0,01318	790,3
15% "	1165,6	1123,0	72,19	75,09	0,01339	721,9
20% "	1276,5	1230,5	65,65	68,22	0,01302	656,5
5% Xylol	983,5	951,8	86,12	89,10	0,01153	861,2
10% "	1072,0	1034,3	78,76	81,75	0,01266	787,6
15% "	1180,0	1140,9	71,27	73,82	0,01193	712,7
20% "	1300,4	1255,1	64,39	66,82	0,01258	643,9
5% Terpentinöl	988,1	955,3	85,71	88,76	0,01186	857,1
10% "	1091,4	1051,0	77,31	80,39	0,01328	773,1
15% "	1219,2	1174,2	68,88	71,64	0,01336	688,8
20% "	1368,2	1318,2	61,04	63,47	0,01327	610,4

0,0005 normal KNO_3 .

CH_3OH	87500	—	1,0027	—	—	—
0,0005 normal	1760,5	1698,9	48,83	50,64	0,01249	976,6
5% Benzol	1889,6	1828,5	45,43	46,98	0,01137	908,6
10% "	2052,8	1970,4	41,74	43,52	0,01421	834,8
15% "	2247,9	2163,4	38,03	39,55	0,01332	760,6
20% "	2452,7	2349,9	34,77	36,33	0,01495	695,4
0,0005 normal	1733,6	1673,1	49,61	51,44	0,01229	992,2
5% Toluol	1857,9	1779,8	46,22	48,29	0,01493	924,4
10% "	2011,2	1929,7	42,63	44,46	0,01431	852,6
15% "	2188,6	2075,9	39,09	41,26	0,01850	781,8
20% "	2391,0	2253,6	35,69	37,93	0,02092	713,8
5% Xylol	1886,7	1801,6	45,50	47,70	0,01612	910,0
10% "	2048,0	1965,6	41,84	43,63	0,01426	836,8
15% "	2252,3	2161,1	37,95	39,60	0,01449	759,0
20% "	2473,7	2373,6	34,46	35,96	0,01451	689,2
5% Terpentinöl	1867,1	1800,0	45,99	47,74	0,01268	919,8
10% "	2057,4	1989,2	41,64	43,10	0,01169	832,8
15% "	2310,9	2232,1	36,97	38,30	0,01199	739,4
20% "	2576,7	2482,8	33,05	34,34	0,01301	661,0

Aus dieser Tabelle ergeben sich die folgenden Regelmässigkeiten:

1. Die Leitfähigkeit nimmt bei Zusatz eines Nichtleiters ab, und diese Abnahme wechselt je nach der Natur des Nichtleiters und dem Verdünnungsgrade; die vier Nichtleiter bilden eine Reihe, unter ihnen setzt Terpentinöl die Leitfähigkeit am meisten herab.

2. Diese Abnahme wechselt für jedes Volumenprocent an zugesetztem Nichtleiter für die 0,01 Normallösung um 1,7—2,0 Proc., für die 0,001 Normallösung um 1,6—1,75 Proc. und für die 0,0005 Normallösung um 1,4—1,6 Proc. der Leitfähigkeit der entsprechenden Normallösungen.

3. Der Temperaturcoefficient wächst mit wachsender Verdünnung; er scheint durch den Zusatz an Nichtleiter sehr wenig beeinflusst, wenn sich dies auch wegen der Unregelmässigkeit nicht bestimmt aussprechen lässt.

Für diese Regelmässigkeiten werden des Weiteren die mit anderen Salzen erhaltenen Resultate Beispiele und Bestätigungen bringen.

In der folgenden Tabelle sind die vollständigen Resultate für die übrigen alkoholischen Lösungen gegeben; die benutzten Zeichen haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle II; der Temperaturcoefficient wurde nur für die normalen alkoholischen Lösungen und für die NaCl-Lösungen mit den gegebenen Nichtleitern bestimmt. Die für die Nitate gegebenen Leitfähigkeiten gelten für 23,2° C., die für die NaCl-Lösungen für 18° bez. 25° C., die Wahl der Temperatur 23,2° C. kommt zum Theil auf Rechnung der während der Sommermonate vorgenommenen Messungen, wo es schwierig war, die Temperatur constant auf 18° C zu erhalten.

Ausser den Bestimmungen des Einflusses der vier Nichtleiter auf alle Lösungen wurde der von sieben anderen auf die 0,01 normal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Lösung und der von vier anderen auf die NaCl-Lösungen festgestellt.

7. Resultate.
Tabelle III.
0,01 normal.

Lösung	$\frac{x}{w} = K_{23,2^\circ} 10^{10}$				NaCl		
	NaNO ₃	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃	$\frac{1}{2}$ Ca(NO ₃) ₂	$\frac{x}{w} = K_{18^\circ} 10^{10}$	$K_{25^\circ} 10^{10}$	$\frac{\Delta K}{K_{18^\circ}}$
CH ₃ OH	1,296	1,555	2,506	1,640	2,049	—	—
0,01 normal	717,0	719,0	834,4	822,0	649,9	709,4	0,01810
5% Benzol	654,3	659,9	758,8	286,4	599,8	656,5	0,01849
10% "	599,3	606,0	689,5	255,9	551,4	604,9	0,01888
15% "	542,1	552,6	621,0	224,6	501,6	550,3	0,01386
20% "	487,5	503,0	554,8	198,0	455,0	498,3	0,01860
5% Toluol	655,9	658,8	759,1	—	597,8	653,9	0,01840
10% "	598,0	605,5	689,4	255,8	549,7	601,5	0,01844
15% "	539,5	549,6	618,1	223,8	499,5	546,7	0,01349
20% "	484,6	497,3	553,1	197,3	452,5	494,1	0,01813
5% Xylol	652,0	656,7	755,5	285,8	595,7	651,6	0,01840
10% "	593,6	600,7	683,5	253,1	545,2	596,9	0,01858
15% "	532,2	543,5	609,8	221,9	493,7	540,2	0,01344
20% "	476,3	489,2	544,0	194,2	—	—	—
5% Terpentinsöl	645,5	646,0	745,1	282,3	586,6	641,8	0,01345
10% "	579,0	581,2	666,4	248,0	527,8	578,3	0,01364
15% "	510,1	515,1	586,0	214,3	470,1	515,2	0,01369
20% "	449,3	454,6	510,9	184,4	414,8	454,5	0,01366

0,01 normal $\frac{1}{2}$ Ca(NO₃)₂.

Lösung	Styrol	Aethyl-alkohol	Aceton	Methyl-alkohol	Glycerin	Aethyl-äther	Wasser
5%	285,9	292,2	307,8	308,8	382,6	293,8	398,6
10%	254,5	263,8	294,7	296,6	342,4	267,0	430,3
15%	224,1	238,3	282,6	283,7	292,0	—	483,5
20%	195,8	214,2	266,7	263,7	242,7	—	419,7

0,001 normal

0,0005 normal

Lösung	$\frac{x}{w} = K_{23,2^\circ} 10^{10}$			$\frac{x}{w} = K_{23,2^\circ} 10^{10}$		
	NaNO ₃	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃
CH ₃ OH	1,899	1,365	1,010	1,561	1,365	1,630
Normal	86,87	84,57	100,33	44,37	43,76	58,10
5% Benzol	80,22	78,31	91,99	41,02	40,42	53,20
10% "	73,95	72,67	84,78	37,75	37,28	48,90
15% "	67,60	66,47	77,21	34,59	34,22	44,55
20% "	61,78	61,68	70,37	31,66	31,39	40,86

Lösung	$\frac{x}{w} = K_{23,2^{\circ}} 10^{10}$			$\frac{x}{w} = K_{23,2^{\circ}} 10^{10}$		
	NaNO ₃	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃
5% Toluol	80,05	78,16	91,91	41,13	40,72	53,15
10% "	73,60	72,17	84,54	37,72	37,59	48,70
15% "	67,38	66,28	77,07	34,51	34,40	44,35
20% "	61,56	60,87	70,01	31,41	31,30	40,29
5% Xylol	79,94	78,08	91,59	40,94	40,27	52,98
10% "	73,40	71,82	84,02	37,40	36,81	48,44
15% "	66,40	65,47	75,97	33,96	33,78	43,91
20% "	60,34	60,27	68,89	—	30,97	39,76
5% Terpentinöl	79,15	77,12	90,27	40,74	40,02	52,76
10% "	71,76	70,01	81,84	36,76	36,32	47,85
15% "	64,23	62,52	72,78	32,97	32,47	42,70
20% "	57,74	55,67	65,27	29,42	29,15	38,11

Lösung	0,01 NaCl			0,001 NaCl		
	$K_{18^{\circ}} 10^{10}$	$K_{25^{\circ}} 10^{10}$	$\frac{\Delta K}{K_{18^{\circ}}}$	$K_{18^{\circ}} 10^{10}$	$K_{25^{\circ}} 10^{10}$	$\frac{\Delta K}{K_{18^{\circ}}}$
Normal	—	—	—	78,36	86,04	0,01400
5% Aethylalkohol	597,7	655,4	0,01378	72,27	79,41	0,01411
10% "	549,4	603,0	0,01393	66,19	72,91	0,01450
15% "	501,5	550,3	0,01389	—	—	—
20% "	456,9	502,8	0,01436	—	—	—
5% Aceton	631,6	687,1	0,01255	76,94	84,42	0,01389
10% "	614,7	666,8	0,01212	74,90	81,95	0,01344
15% "	597,4	648,6	0,01223	—	—	—
20% "	579,0	627,7	0,01201	—	—	—
5% Aethyläther	616,1	673,7	0,01337	—	—	—
10% "	582,4	634,7	0,01283	—	—	—
5% Wasser	564,3	626,0	0,01561	66,40	74,05	0,01646
10% "	504,9	567,5	0,01771	57,88	65,49	0,01878

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die bei KNO₃ beobachteten Regelmässigkeiten sich bei allen anderen Salzen bestätigt finden. Die Temperaturcoefficienten sind viel regelmässiger, als bei den KNO₃-Lösungen der Fall war; sie zeigen, dass die Gegenwart eines Nichtleiters die Wirkung der Temperatur nur in sehr geringem Grade beeinflusst. Gleichwohl scheint eine leichte Unregelmässigkeit bei Aethylalkohol und Aceton vorhanden, insofern der Temperaturcoefficient für Aethylalkohol ein wenig grösser, als erwartet, ist, der für Aceton aber

ein wenig kleiner. Der Zusatz von Wasser als Nichtleiter lässt, wie erwartet werden durfte, den Temperaturcoefficienten rasch wachsen; seine Wirkung auf die Leitfähigkeit hat aber ihre Eigenthümlichkeiten. Unter den mit NaCl-Lösungen benutzten Nichtleitern setzt Wasser die Leitfähigkeit *am meisten herab* (das Gleiche wurde auch bei KNO_3 -Lösungen beobachtet), wohingegen es bei der 0,01 Normal- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung die Leitfähigkeit rasch *steigert*, bis sie ein Maximum erreicht und sie dann wiederum rasch herabsetzt. Ein Zusatz von 5 Proc. (Volumen) Wasser zu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung erhöhte die Leitfähigkeit um ca. 25 Proc.; eine ähnliche Steigerung wurde bei der 0,01 Normal- CaCl_2 -Lösung beobachtet. Bei der $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bewirkte ein Zusatz von 5 (Volumen-) Proc. Glycerin eine rasche Steigerung und dann wiederum ein Sinken der Leitfähigkeit, während bei CuCl_2 -Lösung nur ein Sinken bemerklich ward. Worauf diese eigenthümliche Wirkungsweise des Wassers zurückzuführen sei, ist nicht leicht zu erfahren; es wird der sorgfältigen Untersuchung einer viel grösseren Anzahl Salze bedürfen, um sich die Erscheinung befriedigend erklären zu sehen. Eine Betrachtung der chemischen Natur der vier Salze liesse glauben, dass die eigenthümliche Wirkung des Wassers einigermaassen zu dem Vermögen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und CuCl_2 , Alkholate und Hydrate zu bilden, in Beziehung steht.

Ferner ist darauf aufmerksam zu machen, dass die Leitfähigkeiten aller methylalkoholischen Lösungen viel kleiner sind, als die der entsprechenden wässerigen. Lässt man Wasser und Glycerin ausser Betracht, so beeinflussen die anderen Nichtleiter, nach der Stärke der Wirkung geordnet, die Leitfähigkeit wie folgt: Aceton, Methylalkohol, Aether, Aethylalkohol, Benzol, Toluol, Styrol, Xylol, Terpentinöl. Diese Reihenfolge, die direct nur bei der 0,01 Normal- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung beobachtet wurde, wird aller Wahrscheinlichkeit nach bei allen übrigen ebenfalls nachweisbar sein. Aceton, Methylalkohol, Aether und Aethylalkohol stehen für methylalkoholische Lösungen in derselben Reihenfolge, die Arrhenius für wässrige Lösungen festgestellt hat. Aceton setzt, bis 15 (Volumen-) Proc. Zusatz, die Leitfähigkeit ungefähr im gleichen Grade herab, wie es Verdünnung mit dem entsprechenden Betrage von Methylalkohol thun würde. Die schwächende Wirkung eines gegebenen Nicht-

leiters ist eine geringere in einer methylalkoholischen, als in einer gleichconcentrirten wässerigen Lösung. Mit steigender Verdünnung nimmt die Wirkung des Nichtleiters ab.

8. Die specifischen molecularen Leitungsvermögen.

In der folgenden Tabelle sind die specifischen molecularen Leitfähigkeiten gegeben, und zwar, ausgenommen NaCl, für 23,2°.

Da zwei Reihen Normallösung von KNO_3 bereitet wurden, deren Leitfähigkeiten ein wenig voneinander abwichen, so sind nur die der zweiten Reihe gegeben die Leitfähigkeiten hinter Benzol aber, um nicht zu verwirren, weggelassen.

Tabelle IV.

$\mu_{23,2^\circ}$

Lösung	KNO_3			NaNO_3			$\frac{1}{2} \text{CaNO}_3$
	0,01	0,001	0,0005	0,01	0,001	0,0005	0,01
Normal	762,9	940,6	992,2	717,0	868,7	887,4	322,0
5% Benzol	—	—	—	654,3	802,2	820,4	286,4
10% „	—	—	—	599,4	739,5	755,0	255,9
15% „	—	—	—	542,1	676,0	691,8	224,6
20% „	—	—	—	487,6	617,8	633,2	198,0
5% Toluol	693,2	861,4	924,4	655,9	800,5	822,6	—
10% „	628,9	790,8	852,6	598,0	736,0	754,4	255,8
15% „	564,2	721,9	781,8	539,5	673,8	690,2	223,8
20% „	502,3	656,5	713,8	484,6	615,6	628,2	197,3
5% Xylol	689,9	861,2	910,0	652,0	799,4	818,8	285,8
10% „	624,7	787,6	836,8	593,6	734,0	748,0	253,1
15% „	556,7	712,7	759,0	532,3	664,0	679,2	221,9
20% „	495,0	643,9	689,2	476,3	608,4	—	194,2
5% Terpentinöl	681,5	857,1	919,8	645,5	791,5	814,8	282,3
10% „	608,8	773,1	832,8	579,0	717,6	735,2	248,0
15% „	584,3	688,8	739,4	510,0	642,3	659,4	214,3
20% „	467,4	610,4	661,0	449,3	577,4	588,4	184,4

$\mu_{23,2^\circ}$

Lösung	LiNO_3			NH_4NO_3			NaCl
	0,01	0,001	0,0005	0,01	0,001	0,0005	0,01 bei 18° C.
Normal	719,0	845,7	875,2	834,4	1008,3	1162,0	649,9
5% Benzol	659,9	783,1	808,4	758,8	919,9	1064,0	599,8
10% „	606,0	726,7	745,6	689,5	847,8	978,0	551,4
15% „	552,6	664,7	684,4	621,0	772,1	891,0	501,6
20% „	503,0	610,8	627,8	554,8	703,7	806,2	455,0

Lösung	LiNO ₃			NH ₄ NO ₃			NaCl
	0,01	0,001	0,0005	0,01	0,001	0,0005	0,01 bei 18° C.
5% Toluol	658,8	781,6	814,4	759,1	919,1	1063,0	597,8
10% „	605,5	721,7	751,8	689,4	845,4	974,0	549,7
15% „	549,6	662,8	688,0	618,1	770,7	887,0	499,5
20% „	497,8	608,7	626,0	553,1	700,1	805,8	452,5
5% Xylol	656,7	780,8	805,4	755,5	915,9	1059,6	595,7
10% „	600,7	718,2	736,2	683,5	840,2	968,8	545,2
15% „	543,5	654,7	675,6	609,8	759,7	878,2	493,7
20% „	489,2	602,7	619,4	544,0	688,9	795,2	—
5% Terpentinöl	646,0	771,2	800,4	745,1	902,7	1055,2	586,6
10% „	581,2	700,1	726,4	666,4	818,4	957,0	527,8
15% „	515,1	625,2	659,4	586,0	727,8	854,0	470,1
20% „	454,6	556,7	583,0	510,9	652,7	762,2	414,8

Die vorausgehenden Resultate zeigen, wie die spezifische moleculare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung steigt, und dies mit einer genau, wie bei den wässerigen Lösungen, beobachteten Tendenz, ein Maximum zu erreichen. Diese Grenze würde gleichwohl bei methylalkoholischen Lösungen erst bei einem viel höheren Verdünnungsgrade erreicht werden, als bei den wässerigen.

9. Graphische Darstellung der specifischen molecularen Leitvermögen.¹⁾

Die die Leitfähigkeit herabsetzende Wirkung eines gegebenen Nichtleiters lässt sich sehr klar auf graphischem Wege versinnlichen, indem man die Abscissenaxe das Procentvolumen an vorhandenem Nichtleiter und die Ordinatenaxe die entsprechenden molecularen Leitfähigkeiten darstellen lässt. Man gewinnt eine Curve, die eine fast völlig gerade Linie ist; die entsprechende Curve für wässerige Lösungen liegt leicht convex gegen die Abscissenaxe hin. Die Fig. 2 zeigt dies für entsprechende methylalkoholische und wässerige Lösungen von NaCl (0,01 normal).

1) Vgl. Fig. 2.

10. Einfluss der Temperatur.

Um die für die alkoholischen und die wässrigen Lösungen erhaltenen Resultate direct miteinander zu vergleichen, wurden die specifischen molecularen Leitfähigkeiten der normalen

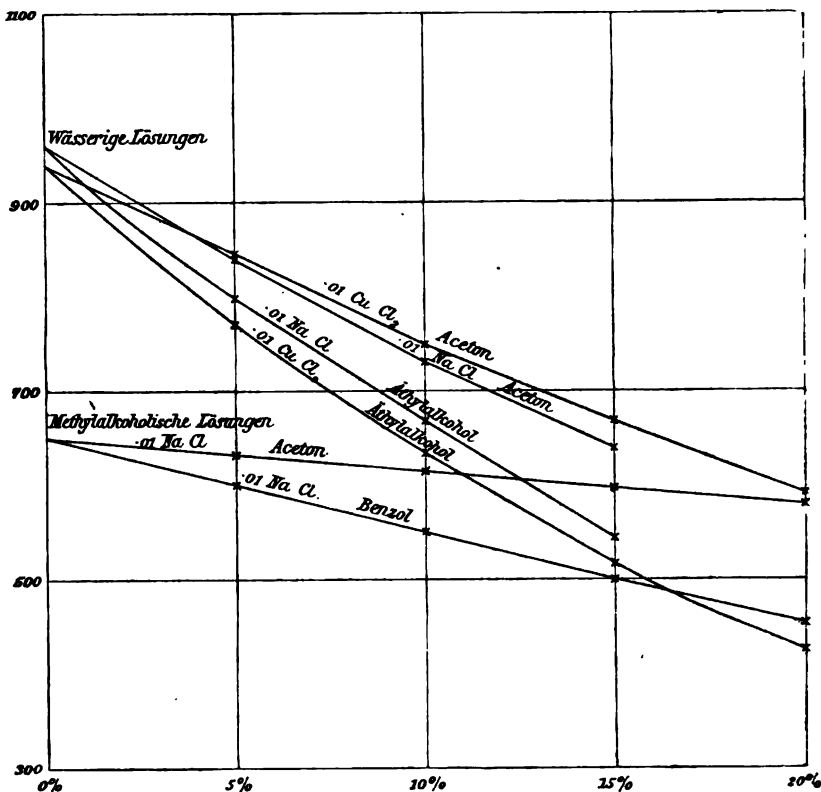


Fig. 4.

alkoholischen Lösungen für 18°C . berechnet; die für KNO_3 gegebenen Werthe wurden durch Interpolation erhalten, die übrigen direct durch Beobachtung. In der gleichen Tabelle finden sich die Temperaturcoefficienten aufgeführt; sie sind aus einem Intervall von 5°C . berechnet und auf die Leitfähigkeit bei 18°C . als Einheit bezogen.

Tabelle V.

 θ_{18° .

Lösung	KNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃	$\frac{1}{2}$ Ca(NO ₃) ₂	NaCl	$\frac{1}{2}$ CuCl ₂
0,0005	927,7	829,3	822,6	1088,5	—	—	—
0,001	873,2	819,6	791,9	939,5	—	783,6	—
0,01	718,0	676,7	678,3	786,4	305,7	649,9	274 (?)

 $\Delta K / K_{18^\circ}$.

0,0005	0,01239	0,01242	0,01256	0,01294	—	—	—
0,001	0,01212	0,01150	0,01304	0,01303	—	0,01400	—
0,01	0,01154	0,01141	0,01150	0,01169	0,01057	0,01308	—

Wiederum ist hierzu zu bemerken, dass die Temperaturcoefficienten nicht die volle gewünschte Regelmässigkeit zeigen; es rührt dieser Mangel an Uebereinstimmung ohne Zweifel in der Hauptsache von dem zu klein gewählten Temperaturintervall her. Ein kleiner Fehler bezüglich dieses Intervalls würde den Temperaturcoefficienten weit mehr als der Fehler bezüglich eines viel grösseren Intervalls beeinflussen, und dies besonders insofern, als der Temperatureinfluss auf die Leitfähigkeit methylalkoholischer Lösungen verhältnissmässig ein viel geringer ist, als der auf die entsprechenden wässerigen. Die nachstehenden Regelmässigkeiten sind trotzdem leicht wahrnehmbar:

1. Der Temperaturcoefficient nimmt zu mit zunehmender Verdünnung.

2. Die Temperaturcoefficienten für die verschiedenen Electrolyte weichen bei gleichem Verdünnungsgrade nur wenig voneinander ab.

3. Die Temperaturcoefficienten der methylalkoholischen Lösungen sind in runden Zahlen nur ungefähr halb so gross, wie die der entsprechenden wässerigen Lösungen.

11. Beobachtete Leitvermögen wässeriger Lösungen.

Um zu bestimmen, ob eine Beziehung zwischen electrischer Leitfähigkeit und innerer Reibung, ähnlich wie sie von Arrhenius für wässrige Lösungen gefunden wurde, auch für methylalkoholische Lösungen besteht, und um die für die beiden Lösungsmittel gefundenen Resultate direct zu vergleichen, wurden zwei

Reihen Lösungen besonders geprüft. Die Lösungen waren eine 0,01 Normal- CuCl_2 (äquivalent) und eine 0,01 Normal- NaCl in jedem der zwei Lösungsmittel.

Es mag hier darauf hingewiesen sein, dass die an der 0,01 normal alkoholischen Lösung von CuCl_2 gemachten Beobachtungen weggelassen worden sind, da die betreffenden Messungen einer Schwierigkeit begegneten, derzufolge die Resultate mit einem Beobachtungsfehler von 1—5 Proc. behaftet sind. Die Leitfähigkeit der alkoholischen Lösung von CuCl_2 wuchs rasch, wenn sie in das Widerstandsgefäß gebracht wurde, und zwar wuchs sie rascher, wenn der Stromkreis geschlossen wurde. Dieses Wachsen rührte von irgend einer zwischen CuCl_2 und Platinmohr bei Gegenwart von Methylalkohol eintretenden Reaction her. Dieselbe war eine Eigenthümlichkeit der CuCl_2 -Lösung, insofern die sonstigen alkoholischen Lösungen während eines zwanzig und mehr Minuten langen Verweilens im Widerstandsgefäß keinerlei derartigen Wechsel zeigten. Ein Zusatz von 5—10 Proc. Wasser bewirkte eine deutliche Steigerung der Leitfähigkeit und auch eine viel grössere Constanz derselben.

Nebestehende Tabelle gibt die Leitfähigkeiten für die 0,01 normal wässrigen Lösungen und gilt für 18° bez. 25° ; die für die 0,01 normal alkoholische Lösung von NaCl sind bereits in Tabelle III gegeben worden.

Die Zeichen haben die frühere Bedeutung.

12. Vergleichung der Formeln mit den Beobachtungsangaben.

Ehe ich zu den Resultaten betreffs innerer Reibung und ihrer Beziehung zur Leitfähigkeit übergehe, mögen die in der Einleitung erwähnten Formeln erörtert sein.

1. Maxwell's Formel.

In seinem Handbuche der Electricität und des Magnetismus entwickelt Maxwell für den specifischen Widerstand eines zusammengesetzten Mittels den folgenden Ausdruck¹⁾:

$$W = \frac{2 w_1 + w_2 + p (w_1 - w_2)}{2 w_1 + w_2 - 2 p (w_1 - w_2)} w_2.$$

1) Um ein Missverständniss zwischen Widerstand und Leitfähigkeit zu vermeiden, sind die in der Maxwell'schen Formel gegebenen Symbole k_1 und k_2 durch $W w_1$ und w_2 ersetzt.

Tabelle VI.

0,01 normal $\frac{1}{2}$ CuCl₂.

0,01 normal NaCl.

Lösung	$K_{18^\circ} 10^{10}$	$K_{25^\circ} 10^{10}$	$\frac{\Delta K}{K_{18^\circ}}$	$K_{18^\circ} 10^{10}$	$K_{25^\circ} 10^{10}$	$\frac{\Delta K}{K_{18^\circ}}$
H ₂ O	5,26	—	—	5,26	—	—
0,01 normal	941,9	1097,6	0,02362	960,9	1118,4	0,02340
5% Aethylalkohol	773,4	910,5	0,02531	802,0	942,4	0,02501
10% „	636,0	760,5	0,02796	669,1	790,2	0,02586
15% „	517,7	629,1	0,03074	545,3	659,3	0,02986
28% „	425,1	521,7	0,03074	—	—	—
5% Aceton	842,8	983,2	0,02379	840,4	983,9	0,02439
10% „	750,6	880,9	0,02481	733,6	867,2	0,02601
15% „	668,1	785,6	0,02512	640,5	759,5	0,02654
20% „	589,4	695,5	0,02570	—	—	—
5% H ₂ O	—	—	—	916,5	1076,6	0,02496
5% Methylalkohol	809,0	947,3	0,02443	0,001 normal NaCl		
10% „	693,7	818,1	0,02561			
15% „	589,9	703,0	0,02740			
20% „	510,8	615,9	0,02940			
5% Glycerin	807,2	945,6	0,02450	0,001 5% Aceton	101,71	0,02490
10% „	692,5	816,4	0,02556		87,88	0,02859
15% „	589,3	698,0	0,02683		78,85	0,02717
5% Aether	800,2			5% Aethyl- alkohol	86,02	0,03085
				10% „	69,40	0,03018

In diesem Ausdrucke stellt w_2 den specifischen Widerstand einer Substanz dar, in der sich kleine Kugeln vom specifischen Widerstande w_1 verstreut befinden; p das Volumen aller kleinen Kugeln gegenüber dem Volumen des Ganzen (p muss in der obigen Formel ein kleiner Bruch sein, oder aber es müssen andere Glieder in das Resultat eintreten).

Bei der Anwendung dieser Formel zum Zwecke der Bestimmung des Widerstandes einer Lösung, die einen gegebenen Nichtleiter enthält, würde w_1 den specifischen Widerstand dieses Nichtleiters und w_2 den der Lösung darstellen, p das Procentvolumen des anwesenden Nichtleiters. Wenn man $w_1 = n w_2$ setzt, so nimmt der Ausdruck die folgende einfachere Gestalt an:

$$W = \frac{n(2+p) + 1 - p}{n(2-2p) + 1 + 2p} w_2.$$

Für 5, 10, 15 und 20 Proc. (Volumen) an vorhandenem Nichtleiter ist $p = 0,05; 0,1; 0,15$ und $0,2$. Nun ist n für die meisten der hier betrachteten Nichtleiter grösser als 1000 (wäre n nur 100, so würde dies nur eine sehr geringe Differenz im Resultat ergeben).

Setzen wir $n = 1000$ und berechnen nach der Formel die spezifischen Widerstände einer 0,01 normal alkoholischen Lösung von NaNO_3 , die Benzol enthält, und einer 0,01 Normal- NaCl -Lösung, die Aethylalkohol enthält, so erhalten wir die folgenden Werthe:

Lösung	w , bei 23,2°	W berechnet
0,01 normal NaNO_3	122,14	—
5% Benzol	133,82	131,76
10% "	146,07	142,46
15% "	161,45	154,41
20% "	179,47	167,86
0,01 normal NaCl	134,58	—
5% Aethylalkohol	146,28	145,2
10% "	159,13	157,0
15% "	174,23	170,2
20% "	191,16	187,0

Die Abweichung der berechneten von den beobachteten Widerständen beträgt ungefähr 0,4 Proc. für jedes (Volumen) Proc. des anwesenden Benzols und ungefähr 0,2 Proc. für jedes Proc. Aethylalkohol. Nimmt man an, dass der spezifische Widerstand des Benzols 1000 mal grösser ist, als der der Normallösung, so wäre die Abweichung in diesem Falle eine weit grössere.

2. Lenz' Formel.

In seiner Untersuchung über die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen fand Lenz, dass sich der Widerstand einer äthylalkoholischen wässrigen Lösung von KJ und NaJ durch die Formel

$$R = 100(1 + av) \text{ oder } R_1 = R_0(1 + av)$$

wiedergeben lässt, in der a eine Constante, v das Procentvolumen an anwesendem Alkohol, R_0 der Widerstand der wässrigen Lösung und R_1 der der entsprechenden alkoholisch wässrigen Lösung ist. Der Gedanke lag nahe, diese Formel

dürfte einer erweiterten Anwendung fähig sein, z. B. auf methylalkoholische Lösungen, die andere Nichtleiter als Aethylalkohol enthalten. Die nachstehende Tabelle gibt eine Vergleichung der Anwendung der Formel auf entsprechende alkoholische und wässerige Lösungen mit verschiedenen Nichtleitern; links finden sich die wässerigen Lösungen, rechts die methylalkoholischen. Unter R_{18} sind die beobachteten Widerstände der Lösungen bei 18° C., unter a ber. die berechneten Werthe der Constanten für jede Lösung von Nichtleitern und unter R_1 die aus dem mittleren Werthe der Constanten berechneten Widerstände gegeben. Für KNO_3 gelten die gegebenen Werthe für 23,2° C.

Tabelle VII.

Wässerige Lösung.

Methylalkoholische Lösung.

Lösung	R_{18°	a ber.	$R_1 = R$ ($1 + av$)	R_{18°	a ber.	$R_1 = R$ ($1 + av$)	
0,01 NaCl	90,80	—	—	134,58	—	—	
5% Aethylalkohol	108,68	0,0393	110,86	146,28	0,0173	147,36	
10% "	130,10	0,0432	130,93	159,13	0,0181	160,15	
15% "	159,37	0,0503	150,98	174,23	0,0196	172,93	
20% "	—	0,0442	—	191,16	0,0210	185,72	
					0,0191		
5% Aceton	103,75	0,0285	104,73	138,45	0,0056	138,48	
10% "	118,74	0,0307	118,74	142,26	0,0057	142,38	
15% "	135,86	0,0330	132,61	146,36	0,0058	146,36	
20% "	—	0,0307	—	151,00	0,0061	150,18	
					0,0058		
5% Benzol	—	—	—	145,77	0,0166	147,23	
10% "	—	—	—	158,54	0,0178	159,88	
15% "	—	—	—	174,19	0,0196	172,53	
20% "	—	—	—	191,96	0,0213	185,18	
					0,0188		
0,01 CuCl ₂	92,63	—	—	Lösung	$R_{23,2^\circ}$	a ber.	$R_1 = R$ ($1 + av$)
5% Aethylalkohol	112,67	0,0432	115,92	0,01 KNO ₃	116,19	—	—
10% "	136,81	0,0476	139,22	5% Benzol	127,77	0,0199	129,20
20% "	203,87	0,0600	185,81	10% "	140,55	0,0209	142,21
		0,0503		15% "	157,12	0,0234	155,22
5% Aceton	103,45	0,0233	—	20% "	175,52	0,0255	168,23
10% "	116,08	0,0253	—			0,0224	
20% "	147,53	0,0296	—				
		0,0260					

Man ersieht aus Tabelle VII, dass sowohl für wässrige wie alkoholische Lösungen α mit Zunahme des Nichtleiters zunimmt; gleichwohl ist diese Zunahme eine viel minder proportionale für die alkoholischen, als für die wässrigen Lösungen, und daher weichen die berechneten Widerstände von den beobachteten Widerständen viel weniger für methylalkoholische Lösungen, als für die entsprechenden wässrigen Lösungen ab.

3. Stephan's Formel.

Wie in der Einleitung bemerkt, fand Stephan, dass die Formel

$$\alpha = \frac{K \cdot H}{\eta}$$

die Beziehung ausdrückt, die zwischen der Leitfähigkeit gewisser verdünnter alkoholisch wässriger Lösungen und der der gleich stark concentrirten wässrigen besteht.

Die Anwendung dieser Formel wurde auf 0,01 Normallösungen, wässrige sowohl wie alkoholische, versucht, auch für andere Substanzen als Aethylalkohol.

Bei diesem Verdünnungsgrade wichen die berechneten Leitfähigkeiten von den beobachteten so sehr ab, dass nur einige wenige Fälle in Betracht kamen. Für die methylalkoholischen Lösungen war die Abweichung weit grösser, sodass für sie die Formel bedeutungslos ist. Im Folgenden gebe ich die Vergleichung der beobachteten mit den aus dieser Formel berechneten Leitfähigkeiten.

Lösung	K_{18}	$K = \frac{KH}{2}$	Lösung	K_{18}	$K = \frac{KH}{2}$
0,01 normal NaCl	960,9	—	0,01 normal Cl ₂	941,9	—
5% Aethylalkohol	802,0	810,4	5% Aethylalkohol	773,4	793,0
10% „	669,1	687,8	10% „	636,0	667,9
5% Aceton	840,4	875,0	5% Aceton	842,8	858,3
10% „	733,6	802,5	10% „	750,6	785,5
Methylalkoholische Lösung.					
0,01 normal NaCl	649,9	—			
5% Aethylalkohol	597,7	626,6			

4. Arrhenius' Formel.

Bei der Bestimmung des Einflusses von Nichtleitern auf die electrische Leitfähigkeit wässeriger Lösungen fand Arrhenius, dass sich die Leitfähigkeit einer Lösung, die nicht mehr als 10 Proc. eines gegebenen Nichtleiters enthält, fast völlig genau durch die folgende empirische Formel wiedergeben lasse:

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x \right)^2 .$$

In dieser Formel bezeichnet l_0 die Leitfähigkeit der wässerigen Lösung, l die der Lösung, die x Proc. (Volumen) an Nichtleitern enthält, und α eine empirische Constante, die durch Beobachtung bestimmt wird.

Es stand zu erwarten, dass diese Formel, die für wässrige Lösungen so gut mit den Beobachtungsergebnissen übereinstimmt, dies auch für alkoholische thun werde; überdies musste eine Anwendung der Formel auf zwei gleich stark concentrirte Lösungen (eine wässrige und eine methylalkoholische) mit den gleichen Nichtleitern das beste Mittel sein, die für die beiden Lösungsmittel erhaltenen Resultate direct miteinander zu vergleichen. Die folgende Tabelle zeigt dies; links sind die wässerigen Lösungen, rechts die methylalkoholischen gegeben. Unter l_s finden sich die beobachteten Leitfähigkeiten bei 18° C., unter α die Constante der Formel, wie aus der beobachteten Leitfähigkeit für 5, 10, 15 und 20 Proc. (Volumen) Nichtleiter in Lösung berechnet. Unter l ber. die aus dem für die Lösung mit 10 Proc. an Nichtleitern erhaltenen Werthe für α berechneten Leitfähigkeiten. Für die KNO_3 - und die NaNO_3 -Lösungen gelten die Werthe für 23,2° C.

Für die wässerigen Lösungen weichen die berechneten Leitfähigkeiten von den beobachteten beträchtlich ab, während sie für die methylalkoholischen Lösungen fast vollkommen übereinstimmen.

Eine Betrachtung des Werthes für α wird diese Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werthen am besten klar machen. Bliebe α , wie für die verschiedenen Lösungen berechnet, constant, dann würden die berechneten

Tabelle VIII.

Wässrige Lösungen.

Methylalkoholische Lösungen.

Lösung	l_{10} beob.	α_{10} ber.	$l_{10} = l_0$ $\left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2$ ber.	Lösung	l_{10} beob.	α_{10} ber.	$l_{10} = l_0$ $\left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2$ ber.
0.01 NaCl	960,9	—	—	0.01 NaCl	649,9	—	—
5% Aceton	840,4	(0,0259)	843,4	5% Aceton	631,6	—	632,1
10% "	733,6	0,0252	—	10% "	614,7	0,0055	—
15% "	640,5	(0,0245)	631,4	15% "	597,4	—	597,5
5% Äthylalkohol	802,0	(0,0345)	808,5	5% Äthylalkohol	597,7	—	598,5
10% "	669,1	0,0381	—	10% "	549,4	0,0161	—
15% "	545,3	(0,0327)	543,2	15% "	501,5	—	501,1
0.01 CaCl ₂	941,9	—	—	0.0 KNO ₃	$l_{10}^{\text{beob.}}$	—	—
5% Aceton	842,8	(0,0216)	843,5	5% Benzol	754,1	(0,0186)	687,2
10% "	750,6	0,0215	—	10% "	623,2	0,0181	—
15% "	668,1	(0,0210)	662,9	15% "	557,4	(0,0187)	582,6
20% "	589,4	(0,0208)	580,4	20% "	498,9	(0,0186)	505,0
5% Äthylalkohol	773,4	(0,0375)	781,5	0.01 NaNO ₃	717,0	—	656,8
10% "	686,0	0,0336	—	5% Benzol	654,3	(0,0179)	—
15% "	517,7	(0,0344)	505,6	10% "	599,4	0,0171	544,3
20% "	425,1	(0,0328)	390,2	15% "	542,1	(0,0174)	492,0
				20% "	487,6	(0,0175)	

Leitfähigkeiten mit den beobachteten identisch sein. Nun wird aber für wässrige Lösungen a mit zunehmender Menge des Nichtleiters kleiner, und daher schreibt sich die grössere Abweichung des berechneten Werthes von dem beobachteten bei den höherprocentigen Lösungen. — Dass a mit zunehmendem Gehalt am Nichtleiter abnimmt, geht aus den von Arrhenius gewonnenen Resultaten hervor; er fand, dass die beobachteten Leitfähigkeiten für die 20 procentigen Lösungen die berechneten um ca. 4 Proc., für die 30 procentigen Lösungen um 15 Proc. übertrafen, während für die 5 procentigen Lösungen die berechneten Werthe im allgemeinen etwas kleiner waren als die beobachteten. Die für die 15 procentigen und 20 procentigen Lösungen erhaltenen Werthe liessen naturgemäss erwarten, dass die für die 5 procentigen Lösungen berechneten Werthe die beobachteten im allgemeinen ein wenig übertreffen würden. — Gleichwohl stimmen die obigen für NaCl erlangten Resultate zu den von Arrhenius erlangten, insofern er für die $\frac{1}{200}$ normale NaCl-Lösung die berechneten Werthe die beobachteten gleichfalls übersteigend fand.

Eine einigermaassen bemerkenswerthe Nichtübereinstimmung besteht zwischen den obigen für a erhaltenen Werthen und den von Arrhenius bestimmten. Die obigen Werthe für a gelten für 18° C. Der Werth von 1000 a ist für 25° C. für die 0,01 normale NaCl-Lösung mit 10 Proc. Aetheralkoholgehalt berechnet, gleich 31,9 und so dem von Arrhenius erhaltenen (1000 a = 24,1) um ungefähr 30 Proc. überlegen. Diese Differenz ist, wie eine Vergleichung der Werthe für a für jeden der verschiedenen Nichtleiter zeigt, in der Hauptsache eine procentuale Differenz (d. h. die Werthe für a sind ungefähr 30 Proc. grösser wie die von Arrhenius gegebenen); eine solche könnte entweder durch Verunreinigungen im Nichtleiter oder durch einen durchgehenden Messfehler im Volumen des zugesetzten Nichtleiters hervorgerufen werden, aber es ist sehr unwahrscheinlich, dass ein durchgängiger Fehler begangen wird.

Für die methylalkoholischen Lösungen bleibt a fast constant, und die berechneten Leitfähigkeiten stimmen fast vollkommen mit den beobachteten überein. Die Differenz im Falle von KNO_3 und NaNO_3 , die ein Blick auf die Werthe von a

erkennen lässt, rührt von einem bei der Beobachtung der Leitfähigkeit der 10 proc. Lösung begangenen Fehler her. Die Formel wurde für eine Anzahl anderer Fälle geprüft und für ebenso gültig befunden, wie für die gegebenen.

Die Constante a oder $1000 a$ ist für die methylalkoholischen Lösungen bei weitem kleiner, als für die entsprechenden wässerigen; sie wechselt mit der Natur des Nichtleiters und der des Electrolyten, ebenso mit der Temperatur und dem Verdünnungsgrade.

Es wird daraus ersichtlich, dass die obige Formel die Leitfähigkeit methylalkoholischer Lösungen mit einem Gehalt bis 20 Proc. an Nichtleiter sehr genau darstellt.

13. Beziehung zur inneren Reibung.

Es bleibt jetzt noch übrig zu untersuchen, ob eine Beziehung zwischen der electricischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung für die methylalkoholischen Lösungen besteht, wie sie von Arrhenius für die wässerigen gefunden wurde.

Um die Resultate direct miteinander zu vergleichen, wurden zwei 0,01 normal wässerige Lösungen geprüft, eine 0,01 normale CuCl_2 bei 18°C . und eine 0,01 normale NaCl -Lösung bei 18°C . bez. 25°C .; die methylalkoholische Lösung war eine 0,01 normale NaCl -Lösung und ebenfalls bei 18°C . und 25°C . geprüft. Die specifischen Gewichtsbestimmungen wurden mittels eines Sprengel'schen Pyknometers (nach Ostwald) vorgenommen; die inneren Reibungsbestimmungen mit dem Arrhenius'schen Apparat; jede Beobachtung wurde mindestens drei- bis viermal wiederholt; die Chronometerablesungen wurden auf $\frac{1}{5}$ Secunde genau gemacht. Die Reihenfolge, in der beobachtet wurde, war: 1. Leitfähigkeit, 2. specifisches Gewicht, 3. innere Reibung.

Die folgende Tabelle gibt das vollständige Beobachtungsmaterial, das für innere Reibung und Leitfähigkeit erhalten wurde. Unter $\eta_\infty = B^\infty$ finden sich die Werthe für innere Reibung, wie aus der 10 proc. Lösung mittels der obigen von Arrhenius gegebenen Exponentialformel berechnet; unter ζ_{18}

die beobachteten Leitfähigkeiten; die Werthe unter 1000 a sind aus der Leitfähigkeitsformel

$$\left[l = l_0 \left(1 - \frac{a}{2} x \right)^2 \right]$$

und die für 1000 ($A - 1$) aus der Exponentialformel berechnet. Beide haben die gleiche Bedeutung, wie Arrhenius sie ihnen gegeben. Unter C und C_1 finden sich die Werthe der Constanten, wie aus den Beobachtungen mittelst der Formel

$$1000 a = C + 1000 C' (A - 1)$$

berechnet.

Tabelle IX.

0,01 normal CuCl₂,

Lösung	H ₂ O bei 18° = 1 Sp. Gew. 18° C.	T = Ausfl.- Zeit	$\eta =$ $\frac{S_2 T_2}{S_1 T_1}$	$\eta_{\infty} = B^{\infty}$	$l_{18^{\circ}} C.$	1000 a	1000 ($A - 1$)	C und C'
H ₂ O	1,0000	187,9	1,0000	—	—			
0,01 normal	1,0007	187,6	0,9985	—	941,9			
5% Aethyl- alkohol	0,9931	164,93	1,1877	1,1874	773,4	36,5	34,9	5,1 u. 0,903
10% "	0,9871	197,0	1,4101	—	636,0			
15% "	0,9812	234,8	1,6708	1,6745	517,7			
20% "	0,9758	275,6	1,9501	1,9884	425,1			
5% Aceton	0,9951	152,08	1,0973	1,0950	842,8	21,5	18,3	
10% "	0,9902	167,0	1,1991	—	750,6			
15% "	0,9849	183,0	1,3070	1,3131	668,1			
20% "	0,9799	196,8	1,3984	1,4380	589,4			
5% Methyl- alkohol	0,9930	156,97	1,1303	1,1232	809,0	28,7		
10% "	0,9867	176,33	1,2616	—	693,7			
15% "	0,9802	195,6	1,3903	1,4171	589,9			
20% "	0,9740	216,4	1,6111	1,5918	510,8			
5% Glycerin	1,0133	156,8	1,1522	1,1539	807,2	29,1	28,9	
10% "	1,0259	179,0	1,3316	—	692,5	(ber. 31,1)		
15% "	1,0386	205,9	1,5507	1,5366	589,3			
5% Aether	0,9938	157,6	1,1357	—	800,2	—	—	
0,01 NaCl	1,0004	188,7?	1,0061	—	960,9			
5% Aethyl- alkohol	0,9930	164,66	1,1857	1,1820	802,0	33,8	34,0	16,2 u. 0,519
10% "	0,9871	195,2	1,3972	—	669,1			
5% Aceton	0,9951	152,2	1,0982	1,0941	840,4	25,6	18,2	
10% "	0,9900	166,8	1,1974	—	733,6			

Lösung	H ₂ O bei 25° = 1 Sp. Gew. 25° C.	T = Ausfl. Zeit	$\eta = \frac{S_2 T_2}{S_1 T_1}$	$\eta_{\infty} = B^{\infty}$	$l_{25^{\circ}} C.$	1000 <i>a</i>	1000 (<i>A</i> - 1)	<i>C</i> und <i>C'</i>
H ₂ O	1,0000	118,0	1,0000	—	—			
0,01 NaCl	1,0002	117,6	0,9967	—	1118,4			
5% Aethyl- alkohol	0,9980	137,8	1,1596	1,1621	942,4	32,3	30,5	} 14,2 u. 0,592
10% „	0,9868	161,53	1,8508	—	790,2			
5% Aceton	0,9947	129,0	1,0873	1,0874	983,9			
10% „	0,9892	141,2	1,1837	—	867,2	24,3	17,0	

0,01 normal NaCl. Methylalkoholische Lösung.

Lösung	Sp.-Gew. 18° C.	T = Ausfl.- Zeit	$\eta = \frac{S_2 T_2}{S_1 T_1}$	$l_{18^{\circ}}$	Sp.-Gew. 18° C.	T = Ausfl.- Zeit	$\eta = \frac{S_2 T_2}{S_1 T_1}$	$l_{25^{\circ}}$
H ₂ O	1,0000	137,9	1,0000	—	1,0000	118,0	1,0000	—
Aethylalkohol	0,7928	206,0	1,1848	—	0,7880	180,7	1,2067	—
Methylalkohol	0,7955	103,53	—	—	0,7901	—	—	—
Aceton	0,7937	56,0	0,3223	—	0,7917	53,0	0,3556	—
Benzol	0,8824	99,0	0,6332	—	0,8759	89,6	0,6651	—
0,01 normal	0,7958	100,0	0,5771	649,9	0,7904	91,6	0,6136	709,4
5% Benzol	0,8002	100,4	0,5826	599,8	0,7949	91,85	0,6187	656,5
10% „	0,8045	100,6	0,5869	551,4	0,7991	91,95	0,6227	604,9
15% „	0,8089	100,7	0,5907	501,6	0,8035	92,0	0,6265	550,3
20% „	0,8132	100,8	0,5944	455,0	0,8077	92,1	0,6304	498,3
5% Aethylalkohol	0,7956	103,73	0,5985	597,7	0,7903	94,8	0,6349	655,4
10% „	0,7954	106,66	0,6152	549,4	0,7902	97,2	0,6509	603,0
15% „	0,7953	109,8	0,6332	501,5	0,7900	100,4	0,6721	550,3
20% „	0,7952	112,8	0,6505	456,9	0,7899	103,0	0,6895	502,8
5% Aceton	0,8005	99,8	0,5793	631,6	0,7954	91,2	0,6147	687,1
10% „	0,8030	97,7	0,5689	614,7	0,7976	89,3	0,6035	666,8
15% „	0,8032	93,2	0,5428	597,4	0,7980	86,5	0,5849	648,6

Im Falle der wässrigen Lösungen ist ersichtlich, dass die Werthe von η und von 1000 (*A* - 1), wie sie mittels der Formel berechnet sind, mit den beobachteten sehr gut übereinstimmen, und ebenso, soweit sie für dieselbe Temperatur berechnet sind, mit den von Arrhenius erhaltenen Werthen, während die für *a* oder 1000 *a* viel grösser sind.

Diese Differenz im Werthe von *a*, die, soweit sie in den Beobachtungen sichtbar wird, eine einfache procentuale ist, musste nothwendig eine Differenz in den Werthen der Con-

stanten C und C' herbeiführen. — Für die 0,01 Normal- CuCl_2 -Lösung sind die Werthe von C und C' aus den Werthen von 1000 a und 1000 $(A - 1)$ für Aethylalkohol bez. Aceton berechnet; der Werth von 1000 a (31,1) für Glycerin, wie aus diesen Werthen von C und C' berechnet, stimmt recht schön zu dem beobachteten.

Aus diesen an den methylalkoholischen Lösungen gemachten Beobachtungen wird eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung nicht ersichtlich; doch bieten sie einiges Bemerkenswerthe.

Wenn die innere Reibung der 0,01 normalen alkoholischen Lösung gleich 1 gesetzt wird, dann gilt die Exponentialformel $\eta_x = B^x$ für die Benzol- und Aethylalkohollösungen, aber nicht für die Acetonlösungen. Die innere Reibung einer methylalkoholischen Lösung wird durch den Zusatz eines gegebenen Nichtleiters verhältnissmässig wenig beeinflusst, die Leitfähigkeit dagegen stark. Dass die relative innere Reibung nur wenig wechselt, geht aus dem geringen Wechsel im specifischen Gewicht sowohl, wie im Werthe der Ausflusszeit hervor.

Berechnen wir aus den Werthen von 1000 a und 1000 $(A - 1)$, d. h. für Benzol 15,7 und 1,8, für Aethylalkohol 16,1 und 6,6, die Werthe der Constanten C und C' , so erhalten wir $C = 15,5$ und $C' = 0,083$.

Die am Aceton gemachten Beobachtungen gestatten keine Bestätigung des Werthes dieser Constanten, und so kann ihnen nur eine geringe Bedeutung beigemessen werden.

Dass ein Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit für methylalkoholische Lösungen besteht, daran ist kaum zu zweifeln; worin aber dieser Zusammenhang selbst bestehe, dies auszumachen, bleibt ferneren Forschungen vorbehalten.

Allgemeine Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse vorliegender Arbeit lassen sich folgendermaassen kurz zusammenfassen:

1. Die electrische Leitfähigkeit einer methylalkoholischen Lösung eines Electrolytes nimmt bei Zusatz eines Nichtleiters ab, und diese Abnahme wechselt je nach der Natur des Nichtleiters und des Verdünnungsgrades.

2. Die vier untersuchten Nichtleiter, Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl, bilden eine Reihe; unter ihnen setzt Terpentinöl die Leitfähigkeit am meisten herab.

3. Diese Abnahme wechselt für jedes Volumenprocent an zugesetzten Nichtleitern, für 0,01 normale Lösung von 1,7—2 Proc., für die 0,001 normale Lösung von 1,6—1,75 Proc. und für die 0,0005 normale Lösung von 1,4—1,6 Proc. der Leitfähigkeit der entsprechenden normalen Lösungen.

4. Die Temperaturcoefficienten der alkoholischen Lösungen wachsen mit zunehmender Verdünnung; sie sind nur ungefähr halb so gross, wie die der entsprechenden wässrigen Lösungen und werden durch die Gegenwart eines Nichtleiters nur in sehr geringem Grade beeinflusst.

5. Die Leitfähigkeit methylalkoholischer Lösungen mit einem Gehalt bis 20 Proc. an Nichtleitern lässt sich durch die Formel von Arrhenius:

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x \right)^2$$

sehr genau darstellen.

6. Eine Beziehung zwischen electrischer Leitfähigkeit und innerer Reibung ist nicht gefunden worden.

Am Schlusse meiner Arbeit kann ich nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Geheimrath Prof. Wiedemann, unter dessen Leitung vorstehende Untersuchungen ausgeführt wurden, für seine mir dabei stets zu Theil gewordenen freundlichen Rathschläge und liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

5. Die Dispersion der Luft; von H. Kayser und C. Runge.

(Aus den Abhandl. d. Berl. Akad. d. Wissensch. im Auszug mitgetheilt
von den Hrn. Verf.)

Unsere bisherigen Untersuchungen über die Spectren der Elemente haben gezeigt, dass man den gesetzmässigen Bau derselben am deutlichsten erkennt, wenn man statt der Wellenlängen die Schwingungszahlen der Spectrallinien oder Zahlen, die diesen proportional sind, betrachtet. Die Schwingungszahl N ergibt sich aus der Wellenlänge λ , die in Luft bestimmt wird, und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v' des Lichtes in derselben Luft zu $N = v'/\lambda$; da es aber auf einen constanten Factor nicht ankommt, so kann man statt v'/λ auch $1/n\lambda$ setzen, wo n der Brechungsexponent jener Luft für die betrachtete Wellenlänge ist.

Wir haben bisher bei unseren Rechnungen auch den Factor n als constant betrachtet und einfach den reciproken Werth der Wellenlänge in Luft (von 20° C. und 760 mm Druck) genommen. Der Grund, der uns dazu veranlasste, war erstens, dass bisher die Brechungsexponenten der Luft nicht genügend bekannt sind. Die Bestimmungen, welche meist als die genauesten gelten, sind von Ketteler ausgeführt und erstrecken sich nur über die Wellenlängen 6708 bis 5351, oder über die Schwingungszahlen 1491 bis 1869. Ein wenig weiter ist Mascart gekommen, nämlich bis $\lambda = 4800$, oder bis zur Schwingungszahl 2083. Unsere Spectraufnahmen dagegen reichen etwa bis zur Wellenlänge $\lambda = 2200$, der Schwingungszahl 4545, und es ist klar, dass eine Extrapolation bis hierher, so weit über die Grenzen der Beobachtung, bedenklich wäre. Noch deutlicher tritt dies hervor, wenn man erwägt, dass in erster Annäherung der Brechungsexponent eine lineare Function von $1/\lambda^2$ ist, die äussersten Werthe von $1/\lambda^2$, für welche Ketteler n bestimmt hat, $1/\lambda^2 = 222$ und 349 sind, während geradlinig zu extrapoliren wäre bis

$1/\lambda^2 = 2066$, also etwa über das Vierzehnfache der beobachteten Strecke.

Aber es kommt noch ein zweiter Grund hinzu, der uns von der Reduction der Wellenlängen auf das Vacuum abgehalten hat: wollte man sich über die Bedenken der Extrapolation fortsetzen, so ergeben die Beobachtungen eine so langsame Zunahme der Brechungsexponenten mit abnehmender Wellenlänge, dass man nur einen kleinen Fehler begeht, wenn man den Brechungsindex als constant betrachtet. Es verhalten sich darnach z. B. die Brechungsexponenten für $\lambda = 6000$ und $\lambda = 2200$ wie $1:1,000037$, die ganze Aenderung würde also, an der kleineren Wellenlänge angebracht, weniger als 0,09 einer Ångström'schen Einheit betragen.

Wir haben indessen den Umstand, dass unsere Schwingungszahlen nicht die richtigen sind, nicht aus den Augen verloren; es wäre wohl denkbar gewesen, dass die Dispersion der Luft für kürzere Wellen sehr viel rascher wächst, als im allein beobachteten sichtbaren Spectrum. Es wird ja ziemlich allgemein angenommen, was zuerst Cornu zu beweisen suchte, dass die atmosphärische Luft, oder wenigstens ihr Sauerstoff, die kurzen Wellen stark absorbirt. Dann aber war nach den Vorstellungen, die man seit Sellmeier und von Helmholtz mit der Brechung verbindet, zu erwarten, dass der Brechungsexponent nach den kurzen Wellen hin rasch zunehmen müsse, ein Umstand, der unsere Untersuchungen über Linienserien, die sich vom sichtbaren Theil bis ins äusserste Ultraviolett erstrecken, bedeutend hätte beeinflussen können.

Daher schien es uns für die uns beschäftigenden Fragen durchaus erforderlich, die Dispersion der Luft so weit wie möglich ins Ultraviolett zu verfolgen. Die von Ketteler, Mascart und Lorenz benutzte Methode der Interferenzen ist aber für das Ultraviolett wenig geeignet, da es sich hier um das Zählen vorbeiwandernder Interferenzstreifen handelt, was sich photographisch nicht leicht ausführen lässt. Dagegen haben wir durch Verwendung der Rowland'schen Concavgitter die alte, von Borda stammende, von Biot und Arago ausgeführte Methode so modificiren können, dass sie ausgezeichnet erscheint, Brechungsexponenten zu ermitteln, in allen Fällen, wo die Ablenkung des Lichtes durch ein

Prisma sehr klein ist, sei es wegen geringer Brechung, sei es wegen kleinen brechenden Winkels. Die Methode würde sich daher wahrscheinlich z. B. vortrefflich bei den Substanzen mit anomaler Dispersion bewähren, wo man wegen der gleichzeitigen Absorption an sehr dünne, d. h. mit sehr kleinen brechenden Winkeln versehene, Prismen gebunden ist.

Bevor wir unsere Einrichtung beschreiben, wollen wir kurz die bisherigen Untersuchungen über Brechung und Dispersion der Luft und die gefundenen Resultate zusammenstellen.

Die ältesten Bestimmungen beziehen sich nur auf den Brechungsexponenten des weissen Lichtes, der aus der astronomischen Refraction abgeleitet wurde. So berechnet Delambre¹⁾ für Luft von 0° C. und 760 mm Druck: $n = 1,0002\ 940$.²⁾

Biot und Arago³⁾ füllten ein Hohlprisma mit Luft und beobachteten mit dem Fernrohr die Verschiebung des Bildes einer durch das Prisma gesehenen entfernten Marke, wenn der Druck im Prisma geändert wurde. Die Emissionstheorie hatte zu dem Resultate geführt, dass die Grösse $n^2 - 1$ für jede gegebene Wellenlänge der Dichte proportional sein müsse, dass also, wenn wir die Dichte mit d bezeichnen, $(n^2 - 1)/d$ von d unabhängig ist. Dasselbe Gesetz glaubte dann Fresnel auch nach der Undulationstheorie aufstellen zu dürfen, freilich durch recht unsichere Schlüsse. Schreiben wir

$$n^2 - 1 = (n - 1)(n + 1),$$

so können wir für Gase, bei welchen n ja sehr wenig von 1 verschieden ist, auch setzen: $2(n - 1)/d = \text{const.}$ Die Dichte des Gases hängt ab von Druck und Temperatur und wird in erster Annäherung durch das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz gegeben. Biot und Arago fanden, dass, wenn sie nach diesen Gesetzen für die verschiedenen Drucke

1) Delambre, Laplace, *Mécan. céleste* 4. p. 237. 246. 272 (1805).

2) Lorenz (Wied. Ann. 11. p. 90. 1880) führt noch an, dass Bessel in seinen Refractionstabellen $n = 1,000\ 291\ 608$ annehme, dass aus den Beobachtungen in Pulkowa Gylden $1,000\ 292\ 76$, Fuss aber $1,000\ 291\ 21$ ableite.

3) Biot und Arago, *Mém. de l'Acad.* 7. p. 301. 1806.

und Temperaturen die Dichte des Gases berechneten, ihre Beobachtungen in der That $n - 1/d = \text{const.}$ ergaben. Sie erhielten für weisses Licht bei 0° C. und 760 mm $n = 1,000\,294\,586$.

Der erste, welcher die Dispersion der Luft, d. h. die Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen, genauer ermittelte, war Ketteler¹⁾. Zwischen die Platten eines Jamin'schen Interferentialrefractors bringt er zwei gleich lange (40 mm) Glasröhren, die mit Luft gefüllt sind. Wird in einer die Dichte geändert, so wandern am Fadenkreuz Interferenzstreifen vorbei, die gezählt werden. Ketteler findet, dass für gleiche Zunahme des Druckes stets die gleiche Zahl Streifen vorbeiwandert, und schliesst daraus, $(n - 1)/d$ oder $(n^2 - 1)/d$ sei constant, wobei er bei gleicher Temperatur die Dichte dem Drucke proportional setzt. Allerdings bemerkte er selbst, dass bei etwas höheren Drucken — er geht nur bis 2,5 Atmosphären — dieses nicht ganz streng erfüllt sei, und dass man denken könne, das rühre von der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze her; er verwirft aber diese Erklärung und sucht den Grund in Beobachtungsfehlern namentlich ungenauer Temperaturbestimmung. Der Brechungsexponent für Natriumlicht ($\lambda = 5893$) wird absolut bestimmt. Er findet $n = 1,000\,294\,70$. Ferner beleuchtet er gleichzeitig mit Natrium- und Thalliumlicht und findet, wie viel rothe oder grüne Interferenzstreifen vorbeiwandern, wenn ein gelber Streifen vorbeigegangen ist, und ermittelt dadurch das Verhältniss der Grösse $n - 1$ für die rothe Lithiumlinie ($\lambda = 6708$) und die grüne Thalliumlinie ($\lambda = 5351$) zu der für die Natriumlinie. Daraus erhält er für Lithiumlicht: $n = 1,000\,293\,67$, für Thalliumlicht: $1,000\,295\,67$. Aus diesen drei Werthen leitet er die Dispersionsformel ab und berechnet die Brechungsexponenten für die Fraunhofer'schen Linien. Ketteler meint, seine Zahlen seien relativ bis auf etwa 4 Einheiten der 8. Stelle hinter dem Komma richtig, also die Grössen $n - 1$ bis auf etwa ein Zehntausendstel bestimmt.

Ganz nach der Ketteler'schen Methode, aber nur für Lithium- und Natriumlicht, hat Lorenz²⁾ die Messungen

1) Ketteler, Ueber die Farbenzerstreuung der Gase, Bonn 1865. Auch Pogg. Ann. 124. p. 390. 1865, im Auszug.

2) Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.

wiederholt. Er findet für Lithiumlicht: 1,000 290 09, für Natriumlicht: 1,000 291 08.

In sehr umsichtiger Weise hat Mascart¹⁾ alle in Frage kommenden Umstände untersucht. Er theilt ein Lichtbündel in zwei Theile, welche durch parallel stehende Röhren mit Luft gehen, dann wieder vereint werden und in einen Spectralapparat treten. Wird nun in einer Röhre der Druck erhöht, oder in der anderen vermindert, so treten infolge des Gangunterschiedes beider Lichtbündel im Spectrum Talbot'sche Streifen auf, welche schärfer begrenzt und daher besser zu messen sind als die Streifen des Jamin'schen Apparates, übrigens genau ebenso wie jene die Ermittlung des Brechungsexponenten gestatten. Mascart untersucht zuerst den Einfluss des Druckes. Er findet, dass $n - 1$ nicht streng proportional dem Druck sei, sondern von diesem einfachen Gesetz in ganz derselben Weise abweiche, wie die Dichte nach Regnault's Messungen vom Mariotte'schen Gesetz. Er geht bis zu 6 m Quecksilberdruck, und bemerkt, dass bei so hohem Druck schon ein merkbarer Unterschied zwischen $n^2 - 1$ und $2(n - 1)$ vorhanden sei. Seine Versuche zeigen, dass $n - 1$, nicht aber $n^2 - 1$, der Dichte proportional ist.

Weiter wird der Einfluss der Temperatur untersucht. Es findet sich dass $n - 1 = (n_0 - 1)/(1 + \alpha t)$; aber die Coefficienten α stimmen für die verschiedenen, von Mascart untersuchten Gase nicht ganz mit den Ausdehnungscoefficienten überein, und nach Mascart's Ansicht beruht die Verschiedenheit nicht auf Beobachtungsfehlern; wir werden gleich sehen, dass er hierin irrte. Endlich bestimmt Mascart den Brechungsexponent für die D-Linien absolut, für vier Cadmiumlinien relativ. Er findet²⁾:

für Cd 6489	$n = 1,000\ 2921$
Na 5893	$n = 1,000\ 29275$
Cd 5378	$n = 1,000\ 2938$
Cd 5086	$n = 1,000\ 2944$
Cd 4800	$n = 1,000\ 2953.$

1) Mascart, Ann. de l'école norm. (2) 6. p. 9. 1877.

2) Mascart gibt nur die Werthe von $n' - n/(n - 1)$ an, wo n' den Index der Cadmiumlinie, n den der Natriumlinie bedeutet; aus diesen Angaben sind obige Zahlen berechnet.

Diese Bestimmungen sind mit zwei verschiedenen Röhrenpaaren von 2 m und 25 cm Länge ausgeführt. Mascart gibt als wahrscheinliche absolute Genauigkeit an: etwa fünf Einheiten der siebenten Stelle; relativ scheinen seine Zahlen bis auf eine Einheit der siebenten Decimale richtig zu sein, wie man aus der Uebereinstimmung mit der Cauchy'schen Dispersionsformel schliessen kann.

Es sind noch zwei wichtige Untersuchungen über die Brechung der Luft zu erwähnen: Benoît¹⁾ benutzt den Apparat, der von Fizeau zur Ermittlung der Ausdehnungscoefficienten hergestellt ist, und bei welchem Newton'sche Ringe beobachtet werden. Wenn die Luftschicht zwischen den beiden Platten auf verschiedene Temperaturen gebracht wird, verschieben sich die Ringe, und man kann daraus mit sehr grosser Genauigkeit die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Temperatur ermitteln. Benoît findet so in der Gleichung $n - 1 = (n_0 - 1)/(1 + \alpha t)$ für α genau den Werth des Ausdehnungscoefficienten und widerlegt damit Mascart's Folgerungen.

Die zweite Abhandlung von Chappuis und Rivière²⁾ untersucht bei constanter Temperatur und höheren Drucken, ob wirklich $n - 1$ der Dichte proportional sei, wie es Mascart gefunden. Zur Messung dient der Jamin'sche Interferentialrefractor. Sie stellen die Beobachtungen dar durch eine Gleichung von der Form

$$n_p - 1 = (n_{760} - 1) A p (1 + B p)$$

wo p den Druck bedeutet, und ermitteln hier den Coefficienten B . Andererseits lässt sich näherungsweise schreiben $d_p = d_{760} \alpha p (1 + \beta p)$. Den Coefficienten β dieser Gleichung berechnen sie aus den Beobachtungen von Regnault für die Abweichungen der Gase vom Mariotte'schen Gesetz. Sie finden nun die Coefficienten B und β so nahe identisch, dass sie die Differenzen auf die Beobachtungsfehler schieben zu können glauben. Sutherland³⁾ bemerkt sogar, dass bei genauerer Berechnung von β beide Coefficienten noch besser übereinstimmen.

1) Benoît, J. de Phys. (2) 8. p. 451. 1889.

2) Chappuis et Rivière, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 15. 1888.

3) Sutherland, Phil. Mag. (5) 27. p. 141—155. 1889.

Als Brechungsexponent für Natriumlicht, mit welchem allein Chappuis und Rivière arbeiten, finden sie $n=1,000\ 2919$.

Als Resultat aus den gesammten bisherigen Untersuchungen scheint sich also zu ergeben, dass $n - 1$ streng der Dichte proportional variirt.

Die von uns benutzte Methode beruht auf folgender Ueberlegung. Bringt man bei der von Rowland angegebenen Aufstellung seines Concavgitters zwischen Gitter und photographische Platte ein Prisma, dessen brechende Kante parallel den Gitterfurchen steht, so werden die vom Gitter kommenden Strahlen abgelenkt, das Spectrum wird auf der Platte verschoben. Ist das Prisma klein gegen das Gitter, so geht nur ein Theil der Gitterstrahlen durch das Prisma und erzeugt das abgelenkte Spectrum; der Rest der Strahlen geht neben dem Prisma vorbei seinen alten Weg und erzeugt das Spectrum in seiner gewöhnlichen Lage. Man erhält so auf der Platte jede Spectrallinie doppelt und kann die infolge der Brechung eingetretene Verschiebung mit grosser Genauigkeit ermitteln. Nennen wir sie v und bezeichnen den Abstand der Platte vom Durchschnittspunkt des abgelenkten und unabgelenkten Strahles, welcher nahe mit der Mitte des Prismas zusammenfällt, mit a , so ist nahe genug

$$\frac{v}{a} = \varphi,$$

wenn φ der Winkel ist, um welchen die zu einer bestimmten Wellenlänge gehörigen Strahlen abgelenkt sind.

Die den Prismenwinkel halbirende Ebene sei parallel der photographischen Platte gestellt. Da es sich bei dieser Methode nur um sehr kleine Ablenkungen handelt, wird jeder vom Gitter durch das Prisma gelangende Strahl als unter dem Minimum der Ablenkung durchgegangen betrachtet werden können. Dann aber lässt sich aus dem Ablenkungswinkel φ und dem brechenden Winkel des Prismas der Brechungsexponent für die betrachtete Wellenlänge berechnen.

Je näher das Prisma dem Gitter steht, je grösser a , desto grösser wird die Verschiebung der Linien, desto genauer lässt sie sich daher messen. Andererseits aber wirkt das

Prisma wie eine Blende, die nur einen Theil des Gitters zu benutzen gestattet; je näher daher das Prisma dem Gitter steht, desto lichtschwächer ist das durch das Prisma abgelenkte Spectrum, und desto unschärfer werden die Linien, weil weniger Gitterfurchen wirksam sind. Wir haben für die Wellen, für welche die Platten sehr empfindlich sind, das Prisma möglichst nahe an das Gitter gerückt, für kürzere Wellen aber, unter $286\mu\mu$, mussten wir es näher an die Platte schieben.

Das Prisma bestand aus einem sehr massiven Kupferblock mit einer Durchbohrung von 2 cm Breite, 1 cm Höhe. Sie wurde durch Quarzplatten verschlossen, deren Flächen plan aber nicht ganz parallel waren. Die Platten wurden zunächst mit Siegelack auf die Oeffnungen gekittet, dann wurden sie noch durch Metallplatten — natürlich mit einem der Oeffnung entsprechenden Ausschnitt — unter Zwischenlage von Kautschuk fest angepresst, sodass sie auch bei einem innern Ueberdruck von mehr als zehn Atmosphären vollständig dicht hielten. In den massiven Randtheil des Prismas war ein Loch gebohrt, welches mit Quecksilber gefüllt zur Aufnahme des Thermometers bestimmt war, das die Temperatur des Kupferblockes und damit der eingeschlossenen brechenden Luft angeben sollte. Wir glauben, dass auf diese Weise die Temperatur der Luft mit sehr grosser Annäherung erhalten wird, da ihre Masse ganz verschwindet gegen die des gut leitenden Blockes, und daher ein Temperatúrausgleich in relativ kurzer Zeit stattfinden muss. Bei den Methoden von Ketteler und Mascart, welche die Gase in lange Röhren einschliessen, ist die Unsicherheit der Temperaturbestimmung wohl eine Hauptfehlerquelle; es ist nicht zu vergessen, dass 1°C. die Dichte und daher $n - 1$ um etwa $\frac{1}{300}$ ändert.

Aus der Höhlung des Prismas führte eine Kupferröhre heraus, von welcher eingekittete Glasrohrleitungen zu Manometer und Druckpumpe führten. Um mit genügender Genauigkeit die Drucke zu messen, haben wir einen Vorschlag von Thiesen ¹⁾ in vereinfachter Form zur Ausführung gebracht: eine Reihe von U-förmigen Röhren sind in ihrer unteren Hälfte

1) Thiesen, Ztschr. f. Instrum.-Kunde 1. p. 114. 1881.

mit Quecksilber, in der oberen mit Wasser gefüllt; dann wird jede U-Röhre mit den Nachbarn oben verbunden, sodass ein langes, zickzackförmig gebogenes Rohr entsteht. Wirkt nun auf den offenen Schenkel des ersten Rohres ein Druck, so wird das Quecksilber verschoben; dadurch wird aber Wasser in das zweite U-Rohr hineingepresst und auch dessen Quecksilbersäule verschoben etc. So überträgt sich die Bewegung des Quecksilbers im ersten Rohre auf alle folgenden, die Wassersäule, die zwischen je zwei Quecksilbersäulen liegt, wirkt einfach als Stempel, und der auf das erste Rohr wirkende Druck vertheilt sich auf alle Rohre. Unser Manometer bestand aus 11 U-Rohren von je 120 cm Länge, wir konnten also bequem einen Druck von 10 m Quecksilber herstellen und messen, ohne grössere Längen als 1 m messen zu müssen.

Die Stellung der Quecksilberkuppen wurde durch ein vorzügliches Kathetometer von Bamberg abgelesen; das Instrument ist so gut gebaut und die Führung des Schlittens so tadellos, dass die Ablesung von Hundertstel Millimeter noch einen Sinn hat. Für jede Druckmessung waren 22 Ablesungen nöthig; rechnet man auf jede einen Fehler von 0,1 mm, so würde dies für den ganzen Druck einen Fehler von 2,2 mm geben, wenn alle Fehler nach der gleichen Richtung wirkten. Wahrscheinlich ist also die Genauigkeit noch grösser gewesen.

Unser Prisma hatte einen brechenden Winkel von etwa 60° . Wie schon oben bemerkt, waren die verschliessenden Quarzplatten nicht planparallel, sondern bildeten selbst Prismen mit sehr kleinen brechenden Winkeln. Sie waren so aufgekittet, dass sie der Brechung der Luft entgegenwirkten. Die Beobachtungen waren daher nicht so einfach, wie es oben angegeben ist, sondern es war noch die Brechung in den Platten zu berücksichtigen. Der Gang der Beobachtung war meist folgender. Es wurde eine Aufnahme gemacht, während das Prisma mit Luft von demselben Zustand, wie er aussen war, gefüllt war; dabei wirkt also die Luft gar nicht ablenkend, sondern es wird nur die Verschiebung der Spectrallinien durch die Quarzplatten allein ermittelt. Dann wird die Luft im Prisma comprimirt. Nachdem man einige Zeit

gewartet, bis die Temperatur sich ausgeglichen hat, folgt Druckmessung, Ablesung der Temperatur am Prisma, photographische Aufnahme, Ablesung der Temperatur am Prisma, Druckmessung, eine zweite Aufnahme und wieder Bestimmung von Temperatur und Druck. Endlich wird die Luft aus dem Prisma ausgelassen, und es folgt noch eine Aufnahme ohne Druck, um zu constatiren, dass sich während der Beobachtungsreihe, die meist bis vier Stunden in Anspruch nahm, nichts in der Stellung geändert hat. Die Platten wurden dann auf der Theilmaschine gemessen, und für eine möglichst grosse Anzahl von Spectrallinien die Verschiebung der Linien mit und ohne Druck bestimmt. Die Summe dieser Verschiebungen gibt für jede Linie die Ablenkung, welche die Luft bei dem gegebenen Druck hervorgebracht hat. In dieser grösseren Anzahl von Spectrallinien, die bei jedem einzelnen Versuch abgelenkt werden, und von denen jede eine Bestimmung des Brechungsexponenten ergibt, beruht der Hauptvortheil dieser Methode vor denen, die monogenes Licht benutzen.

Zunächst erscheint es als unnütze Complication, dass wir nicht planparallele Platten genommen haben und daher die Wirkung der Platten allein auch noch ermitteln müssen. Das wäre richtig, wenn man hinreichend planparallele Platten hätte und sich davon überzeugen könnte. Das ist aber nicht ganz leicht, und so ist es zweckmässiger, die Ablenkung so gross zu machen, dass die abgelenkten Linien deutlich getrennt von den nicht abgelenkten sind, als die Ablenkung möglichst klein zu machen, wodurch beide Linien zusammenfliessen, ohne dass man die Sicherheit hätte, dass sie genau zusammenfallen; denn im ersten Fall kann man die Wirkung der Platte genau messen und in Rechnung bringen, im zweiten Fall nicht.

Da unser Prisma nicht genau justirbar aufgestellt war, musste untersucht werden, wie die einzelnen Abweichungen von der Normalstellung die Ablenkung der Strahlen beeinflussen. In der Abhandlung (Abhandl. der Berl. Akad. der Wissensch. 1893, p. 13—20) weisen wir nach: 1. die Ab-

weichung der brechenden Kante um 1° von der richtigen Stellung kann $n - 1$ höchstens um $\frac{1}{3300}$ fälschen; 2. die Abweichung vom Minimum der Ablenkung um 1° kann $n - 1$ höchstens um $\frac{1}{3500}$ fälschen; 3) der Umstand, dass die das Prisma verschliessenden Quarzplatten nicht planparallel sind, sondern ein Prisma von etwa $45''$ bildeten, kann höchstens einen Fehler von $\frac{16}{100000}$ hervorbringen. Endlich wird 4. der Einfluss der Dicke der Quarzplatte berücksichtigt. Durch sie wird der virtuelle Schnittpunkt des unabgelenkten und des durch das Prisma abgelenkten Strahles etwas verschoben, so dass er nicht mehr genau in die Prismenmitte fällt. Die Verschiebung beträgt etwa 2,2 mm.

Die sämtlichen zu messenden Grössen waren: 1. der Abstand der Prismenmitte von der photographischen Platte, 2. der brechende Winkel des Prismas, 3. die Temperatur der im Prisma eingeschlossenen Luft, 4. der Druck derselben, 5. die Verschiebung der Linien auf den Photographieen.

1. Wir haben verschiedene Methoden versucht, um den Abstand der Prismenmitte von der photographischen Platte zu erhalten. Zunächst versahen wir eine Latte von geeigneter Länge an einem Ende mit einer festen, am anderen mit einer verschiebbaren Spitze und brachten sie zwischen Prisma und Platte so, dass die eine Spitze die Platte berührte, während die andere Spitze zum Contact mit dem Prisma gebracht wurde. Dann maassen wir die Länge zwischen beiden Spitzen stückweise mit dem oben erwähnten Kathetometer. Besser aber erwies sich folgende Methode. Ein dünner Stahldraht wurde horizontal in geringer Höhe über Prisma und Platte ausgespannt und von ihm Lothe herabgesenkt, deren eines genau über der Mitte des Prismas, das zweite über der empfindlichen Schicht der Platte hing. Es war dann der Abstand der beiden Lothe zu bestimmen. Dazu wurden auf einem Streifen von dickem Spiegelglas zwei Kreuze im Abstand von etwa 1 m mit dem Diamant angeritzt. Die Striche wurden dicht über dem Draht gehalten, sodass das eine Kreuz sich über dem ersten Loth befand. Unter dem zweiten Kreuz wurde auf dem Drahte eine Marke (übergehängter Coconfaden) angebracht. Dann wurde der Glasstreif verschoben, wieder seine Länge auf den Draht abgesteckt etc., schliesslich das

übrig bleibende kleine Stück der Drahtlänge mit einem in 0,5 mm getheilten Stabe gemessen. Der Abstand der beiden Kreuze endlich wurde auf dem Kathetometer ermittelt. So ergaben sich als Mittel aus den Messungen für die beiden benutzten Stellungen des Prismas

$$6005,8 \pm 1$$

$$3458,5 \pm 0,6.$$

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass diese Längenangabe ihrem absoluten Werthe nach nicht garantirt zu sein braucht, sondern nur in Millimetern des betreffenden Kathetometers. Denn wir brauchen keine absoluten Längenmessungen, sondern in Wahrheit nur Winkelmessungen. Wenn wir daher nur die Verschiebung der Linien auf der Platte nach demselben Maassstab messen, wie den Abstand der Platte, so ist die Grösse des Millimeters ganz gleichgültig. Die Schraube unserer zum Plattenmessen benutzten Theilmachine haben wir ausgewerthet mit Hülfe eines kleinen von Bamberg gelieferten Normalmaassstabes von 15 cm Länge, und zwischen seiner Theilung und der des Kathetometers haben wir keinen Unterschied entdecken können.

2. Der brechende Winkel des Prismas wurde auf einem Meyerstein'schen Goniometer, dessen Mikroskope etwa 2" ablesen lassen, mit dem Gauss'schen Ocular ermittelt. Durch die Reflexion des Fadenkreuzes an beiden Flächen beider Quarzplatten ergab sich sowohl der brechende Winkel des Luftprismas, als auch die brechenden Winkel der Quarzplatten. Es zeigt sich, dass ihre brechenden Kanten nahe parallel der des Luftprismas standen, da nur der verticale Faden des Fadenkreuzes doppelt gespiegelt wurde.

Nach einer Reihe von Aufnahmen haben wir die Quarzplatten abgenommen und neu aufge kittet. So kommen für die Brechung zwei verschiedene brechende Winkel in Betracht, nämlich bis zur Plattennummer 600: $\gamma = 59^{\circ} 52' 5''$, nach 600: $\gamma = 60^{\circ} 15'$. Der brechende Winkel δ der allein in Betracht kommenden, der photographischen Platte zugewandten Quarzplatte betrug etwa $\delta = 45''$.

3. Die Temperatur der im Prisma eingeschlossenen Luft sollte, wie schon oben bemerkt, dadurch gemessen werden,

dass in den massiven Theil des Kupferprismas ein Loch gebohrt war, das mit Quecksilber gefüllt wurde. In dieses wurde ein in Zehntel Grade getheiltes Normalthermometer aus Jenenser Glas von Fuess eingesenkt. Es war im Jahre 1890 von der physikalisch-technischen Reichsanstalt controllirt worden, und damals hatte sich als Correction gegen das Gasthermometer ergeben bei 0° : $-0,08^{\circ}$, zwischen 10° und 20° : $-0,11$ bis $0,13$. Eine jetzt ausgeführte Nullpunktbestimmung ergab als Correction: $-0,035^{\circ}$, also keine Aenderung gegen 1890; wir haben, da es auf $0,01$ nicht ankam, von allen Angaben des Thermometers $0,12^{\circ}$ subtrahirt.

Wir glauben, dass das Thermometer sehr nahe die wahre Temperatur der Luft ergeben musste. Das Rowland'sche Gitter ist in einem grossen Raume aufgestellt, dessen Läden schon seit Jahren geschlossen sind, und in welchem die Heizung abgestellt ist. So ist die Temperatur für die Zeit von etwa einer Stunde recht constant — wie es die weiterhin zu machenden Zahlenangaben zeigen werden. Nur selten änderte sich während einer photographischen Aufnahme die Temperatur um $0,2^{\circ}$, wenn die Aufnahme $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde dauerte. Meist stieg die Temperatur durch das Brennen der electrischen Lampe; einige Male aber sank sie auch, wenn nämlich der Raum bei anderen Untersuchungen in der vorhergehenden Nacht lange benutzt worden war. Uebrigens würde selbst bei Temperaturschwankungen die Dichte der Luft im Prisma, auf die es allein ankommt, dieselbe bleiben, vorausgesetzt, dass alle mit comprimirter Luft erfüllten Theile ihre Temperatur in gleicher Weise ändern.

4. Die grösste Schwierigkeit hat uns die Druckbestimmung gemacht oder vielmehr die Erhaltung constanten Druckes während der Aufnahme. Während die Röhrenleitung und das Prisma leicht vollkommen dicht zu machen waren, war die Compressionspumpe selbst nicht dicht genug, um einen Abschluss der ganzen Leitung zu bilden. Wir mussten daher zwischen Pumpe und Leitung noch einen Hahn einschalten, der nach der Compression geschlossen wurde. Eine Reihe verschiedener Glas- und Metallhähne erwies sich stets auf die Dauer unbrauchbar, bis uns schliesslich Schmidt und Haensch einen Ventilhahn construirten, der einigermassen

genügte. Die Schwierigkeit liegt darin, dass das ganze Volumen so klein ist, dass schon bei Verlust von einigen Zehntel Kubikcentimetern eine erhebliche Druckänderung eintritt. Zahlreiche Aufnahmen mussten verworfen werden, weil die Druckmessung nach Beendigung der Aufnahme wesentlich kleiner ausfiel, als vor dem Beginn. Völlig constanten Druck haben wir nur sehr selten erreicht; wenn aber bei einem Druck von etwa 8000 mm Quecksilber die Aenderung während der Aufnahme nicht mehr als etwa 10 mm betrug, haben wir die Platte verwerthet, in der Annahme, dass der mittlere Druck bis auf etwa 2 mm bis 3 mm richtig erhalten werde.

5. Die Messung der Verschiebung der Linien auf der Platte geschah auf derselben Theilmaschine, die wir zu unseren spectralanalytischen Untersuchungen ¹⁾ benutzt haben. Sie erlaubt ohne Anwendung des Nonius 0,005 mm abzulesen. Die Messung setzt sich, wie oben (p. 302) bemerkt aus zwei Theilen zusammen. Erstens wird die Verschiebung einer Reihe von Linien durch die Quarzplatten allein — wenn im Prisma und ausserhalb Luft von gleicher Dichte vorhanden ist — ermittelt. Dabei sind die Linien nach der Seite der kleineren Wellenlängen verschoben. Zweitens wird die Verschiebung derselben Linien durch comprimirte Luft gemessen, die nach der Seite der grösseren Wellenlängen erfolgt. Beide Verschiebungen werden für jede Linie addirt und für alle auf den beiden Platten gemessenen Linien wird dann durch die Methode der kleinsten Quadrate ein Ausgleich der Fehler herbeigeführt, sodass sich die Verschiebung für eine mittlere Wellenlänge ergibt. Für die auf einmal gemessenen Linien konnte bei der Ausgleichsrechnung die Ablenkung als lineare Function der Wellenlänge betrachtet werden.

Bei dem meist benutzten Druck von etwa 10 Atmosphären betrug die Gesamtverschiebung für die grössere Entfernung von Prisma und Platte nahezu 20 mm, also 4000 partes der Theilmaschine. Die Messungen für die einzelnen Linien differirten um 5 bis 15 partes; wenn aber zahlreiche Linien gemessen sind, glauben wir, dass das Endresultat bis auf 1 bis

1) Kayser u. Runge, Abhandl. der Berl. Akad. der Wissensch. p. 18. 1888.

3 partes richtig ist. Wir haben für längere Wellen das Eisenspectrum photographirt, für kürzere aber, von $\lambda = 286 \mu\mu$ an, das Zinnspectrum, weil hier die Eisenlinien zu zahlreich sind.

Als Beispiele für die Messung der Verschiebungen sei eine Beobachtung bei der Wellenlänge 563 angeführt.

I. Platte 612			II. Platte 610			
λ	δ_1 beob.	δ_1 ber.	λ	δ_2 beob.	δ_1 ber. + δ_2 beob.	$\delta_1 + \delta_2$ ber.
5447	353	353	5498	3396	3751	3749
5456	353	353	5502	3397	3752	3749
5498	354	355	5507	3392	3747	3749
5502	—	355	5563	3390	3747	3748
5507	355	355	5576	3394	3751	3747
5563	—	357	5587	3389	3747	3747
5576	—	357	5616	3389	3747	3747
5587	358	358	5625	3386	3745	3747
5603	360	358	5659	3383	3743	3746
5616	360	358	5662	3387	3738	3746
5625	358	359	5710	3387	3748	3745
5659	—	360	5753	3380	3748	3745
5662	—	360	5763	3383	3746	3745
5700	360	361	5782	3385	3749	3744
5710	—	361				
5718	358	362				
5753	360	363				
5763	363	363				
5782	365	364				

Unter I sind die Messungen der Aufnahme ohne Druck gegeben. Es wurde hier das Eisenspectrum photographirt, und die erste Columnne enthält die Wellenlängen der betreffenden Eisenlinien. Columnne 2 gibt die gemessenen Ablenkungen δ_1 in partes der Theilmaschine, d. h. nahezu 0,005 mm. Columnne 3 gibt dieselben durch Rechnung ausgeglichen. Unter II sind ebenso die Wellenlängen und die zugehörigen Ablenkungen bei der Aufnahme mit Druck gegeben. In der dritten Columnne ist die Summe von δ_1 und δ_2 für die einzelnen Linien gebildet, d. h. die Gesamtablenkung durch das Prisma mit comprimierter Luft. In der vierten Columnne sind die Gesamtablenkungen durch Rechnung ausgeglichen. Daraus ergibt sich für $\lambda = 563 \mu\mu$ die Ablenkung 3746,7 partes = 18,715 mm. Der mittlere Fehler der einzelnen Messung ist gleich 3,3 partes, der mittlere Fehler des berechneten Mittels nicht ganz 1 pars. Das gewählte Beispiel enthält Platten mittlerer Güte.

In unserer Versuchsanordnung wurde die Ablenkung gemessen, die ein mit comprimierter Luft erfülltes Prisma in einer Umgebung von Atmosphärendruck bewirkt. Und am Manometer wurde der Ueberschuss des Druckes im Prisma über den Atmosphärendruck bestimmt. Diese Ablenkung ist sehr nahe gleich der Ablenkung, die dasselbe Prisma im luftleeren Raum bewirken würde, wenn die Dichte um die der atmosphärischen Luft vermindert würde. Bezeichnet nämlich n' den absoluten Brechungsindex der Luft bei Dichte d' der atmosphärischen Luft und n den absoluten Brechungsindex bei der Dichte d , so ist

$$n - 1 = c d \quad n' - 1 = c d',$$

wo c den Werth von $n - 1$ für die Dichte 1 bedeutet. Die Ablenkung durch das Prisma entspricht dann dem relativen Brechungsindex

$$N = \frac{n}{n'}.$$

Nun ist

$$N - 1 = \frac{n}{n'} - 1 = \frac{n - n'}{n'} = c \frac{d - d'}{n'}.$$

Da aber n' von 1 nur um etwa 3 Zehntausendstel abweicht, so kann man schreiben

$$(N - 1) 1,0003 = c(d - d').$$

Bis auf 3 Zehntausendstel ist die Ablenkung des Prismas also ebenso gross, als ob es im luftleeren Raum stände und die Dichte im Inneren gleich der Differenz der Dichten wäre. Diese Correctur wurde angebracht.

Um die Dichte zu berechnen, muss man bei Drucken, wie wir sie anwandten, die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz berücksichtigen. Es liegen nun Beobachtungen von Amagat¹⁾ vor, der bei 16° das Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit für Drucke von 20—65 m Quecksilber bestimmt hat. Da die Temperatur bei unseren Versuchen sich nicht weit von 16° entfernte, so hielten wir es für das Sicherste, nach Amagat's Zahlen und nach dem Werthe des Ausdehnungscoefficienten 0,003 670 die Constanten der van der Waals'schen Formel

1) Amagat, Compt. rend. 99. p. 1017—1019, 1153—1154. 1884.

$$p = \frac{R T d}{1 - b d} - a d^2$$

zu bestimmen und daraus dann die Dichten für die beobachteten Drucke und Temperaturen zu berechnen. In der Formel bedeutet p den Druck, T die absolute Temperatur, d die Dichte, und R , a , b sind Constanten. Eine dieser Constanten kann eliminirt werden, sobald man die Einheiten für p und d festsetzt. Um Amagat's Beobachtungen zu verwerthen, war es am bequemsten ebenso wie er p in Metern Quecksilber und d so anzunehmen, dass es für $p = 0,76$ und $T = 289$ auch gleich $0,76$ wird.

Dann ist

$$0,76 = \frac{R \cdot 289 \cdot 0,76}{1 - 0,76 b} - a \cdot 0,76 \cdot 0,76,$$

und man kann die Constante a durch R und b ausdrücken.

Setzt man $p = p_0(1 + \alpha t)$, so müsste nach der Festsetzung der Einheiten für $d = 0,76$

$$0,76 = p_0(1 + 16 \alpha)$$

sein, mithin

$$\frac{dp}{dt} = \frac{0,76 \alpha}{1 + 16 \alpha}.$$

Aus der van der Waals'schen Formel aber ergibt sich

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R \cdot 0,76}{1 - 0,76 b},$$

sodass man die Gleichung erhält:

$$\frac{R \cdot 0,76}{1 - 0,76 b} = \frac{0,76 \alpha}{1 + 16 \alpha}.$$

Aus dieser Gleichung zusammen mit Amagat's beobachteten Werthen wurden die Werthe von b und R nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

So fanden wir für die Constanten der van der Waals'schen Formel

$$a = 0,002\,7298, \quad b = 0,002\,0931, \quad R = 0,003\,461\,87$$

α ergibt sich danach gleich $0,003\,671\,05$.

Den beobachteten Werthen von Amagat schliesst sich die Formel gut an, wie die folgende Zusammenstellung zeigt

p	$\frac{p}{d}$ beobachtet	$\frac{p}{d}$ berechnet
0,76	1,0000	1,0000
20	0,9901	0,9895
25	0,9876	0,9874
30	0,9855	0,9855
35	0,9832	0,9838
40	0,9824	0,9825
45	0,9815	0,9815
50	0,9808	0,9810
55	0,9804	0,9804
60	0,9803	0,9804
65	0,9807	0,9807

Für uns kommen hauptsächlich die Drucke bei $p = 6, 7, 8, 9$ in Betracht. Hier gibt die Formel

$$\frac{p}{d} = 0,9968, 0,9962, 0,9957, 0,9951$$

für 16°C . Für Temperaturen die nahe bei 16° liegen, liefert die Formel bei unverändertem p Werthe von d , die sehr nahe den absoluten Temperaturen proportional sind.

Für die Bestimmung des Druckes war es nöthig die Grösse der Schwerkraft in Hannover zu berücksichtigen. Sie ist um 65 auf 100 000 grösser als die Schwerkraft im Meeresniveau unter 45° graphischer Breite. Um diesen Bruchtheil würden bei Vernachlässigung dieses Umstandes die Drucke zu klein gefunden werden. Wir haben diese Correctur der Einfachheit wegen erst zuletzt an den berechneten Mitteln angebracht. Unsere Zahlen für n bedeuten also die Brechungsindices der Luft unter dem Drucke, den eine Queksilbersäule von 0° und 760 mm unter dem 45° Breitengrade im Meeresniveau ausüben würde, d. h. einem Drucke von

$$101\,4230\,g\,c^{-1}\,s^{-2}.$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate aller Messungen zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Plattennummern, die zweite die mittlere Wellenlänge der betreffenden Aufnahme. Die dritte Spalte gibt die gemessene Verschiebung in Millimetern. Dann folgen, um dem Leser ein Urtheil über die Genauigkeit zu gestatten, Temperatur und Druck, wie er am Manometer abgelesen wurde, vor und nach der Aufnahme. In einigen wenigen Fällen ist nur ein Druck angegeben. In diesen Fällen war die Aufnahme, weil in der photographisch

wirksamsten Gegend des Spectrums, kurz, und wir haben uns damit begnügt, an einer Säule des Manometers zu constatiren, dass der Druck während der Aufnahme genügend constant geblieben war. Die zwei folgenden Spalten enthalten Gewichte und zwar die 8. Spalte die Gewichte für die einzelnen Platten zur Bildung des Mittels für eine Wellenlänge. Diese Gewichte sind je nach der Grösse der Verschiebung auf der betreffenden Platte und nach der Güte der Platte geschätzt. Die 9. Spalte enthält die Gewichte, die den Mittelwerthen für die Berechnung der Dispersionsformel zukommen. Sie sind auch geschätzt. Die 10. Spalte gibt die Ablenkung reducirt auf 16° und einen Druck von 760 mm. Endlich geben die beiden letzten Spalten die Grösse $(n - 1)$ für 16° und 0° C. bei 760 mm Druck.

Plattennummer	Wellenlänge	Ablenkung in Millimetern	Temperatur		Ueberdruck		Gewicht	Ablenkung auf 16° u. 760 mm reducirt	$10^7(n - 1)$ bei 16° u. 760 mm	$10^7(n - 1)$ bei 0° u. 760 mm
			vorher	nachher	vorher	nachher				
610	563	18,715	15,92°	15,87°	7346	7344	1	1,9256	2761	2924
611	563	18,704	15,87°	15,80°	7344	7336	1	1,9256		
634	443	11,002	16,94°	16,84°	7457	7451	1	1,1194	2788	2952
635	443	10,996	16,84°	16,70°	7450	7442	1	1,1199		
574	420	19,406	15,98°	15,98°	7578		16	1,9357	2799	2964
575	420	15,770	15,98°	15,98°	6162		10	1,9360		
569	420	10,102	15,40°	15,45°	3941	3939	4	1,9383		
568	420	5,283	15,28°	15,36°	2063	2061	1	1,9391		
576	420	19,724	15,89°	15,85°	7688		16	1,9383	2864	3033
584	325	21,308	15,13°	15,25°	8104	8100	4	1,9816		
592	325	13,647	19,21°	19,40°	5312	5304	2	1,9689		
595	325	18,455	14,98°	15,04°	7006	7006	3	1,9850		
596	325	18,420	15,08°	15,18°	7006	7002	3	1,9826		
597	325	17,745	13,38°	13,43°	6698	6701	3	1,9848		
598	325	17,750	13,43°	13,50°	6701	6704	3	1,9848		
593	325	20,232	19,25°	19,38°	7844	7820	4	1,9746		
594	325	20,124	19,15°	19,06°	7745		4	1,9876	2913	3085
601	286	17,919	10,72°	11,07°	6576	6567	1	2,0253		
602	286	17,985	11,07°	11,36°	6567	6563	1	2,0373	2919	3091
638	285	11,854	14,70°	14,81°	7607	7607	2	1,1726		
639	285	11,836	14,81°	14,90°	7607	7604	1	1,1713	2980	3155
642	255	12,088	15,24°	15,50°	7625	7625	2	1,1960		
643	255	12,088	15,50°	15,76°	7625	7622	1	1,1972	3037	3216
630	236	11,870	17,01°	17,14°	7402	7388	1	1,2188		
631	236	11,860	17,14°	17,28°	7388	7376	1	1,2202		

Die Platten 610 und 611, 574 bis 602 sind bei grossem Abstände des Prismas von der Platte gemacht, 630 bis 643 bei kleinem Abstände.

Aus den Werthen von n für 0° sind nun die Constanten der Cauchy'schen Dispersionsformel berechnet worden. Es zeigt sich, dass zwei Constanten nicht genügen, um die Abweichung der Formel von den beobachteten Werthen kleiner als die Beobachtungsfehler zu machen. Mit drei Constanten aber kann man sich den Beobachtungen sehr gut anschliessen und erhält auf diese Weise eine Ausgleichung sämtlicher Beobachtungen. In der folgenden Tabelle sind die nach der Formel berechneten mit den beobachteten Werthen von $n - 1$ zusammengestellt. Bei der Rechnung ist auch noch die fünfte Stelle von $n - 1$ berücksichtigt worden, um möglichst sicher zu gehen.

$$10^7(n - 1) = 2878,7 + 13,16\lambda^{-2} + 0,316\lambda^{-4}.$$

(λ in Tausendstel des Millimeters ausgedrückt.)

λ	$10^7(n - 1)$ beobachtet	$10^7(n - 1)$ berechnet	Differenz	Gewicht
0,563	2923,8	2923,4	+ 0,4	2
0,443	2952,1	2954,0	- 1,9	3
0,420	2963,7	2963,4	+ 0,3	3
0,325	3032,5	3031,6	+ 0,9	3
0,286	3084,5	3086,8	- 2,3	1
0,285	3091,1	3088,6	+ 2,5	2
0,255	3155,0	3155,8	- 0,8	2
0,236	3215,9	3216,9	- 1,0	1

Der mittlere Fehler der Beobachtung vom Gewicht 1 kann aus den Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen bestimmt werden und findet sich gleich 1,6 Einheiten der vierten Stelle. Wir glauben daher, dass die durch die Formel ausgeglichenen Werthe bis auf eine Einheit der vierten Stelle genau sind. Es ist nicht wahrscheinlich, dass durch eine fehlerhafte Bestimmung des Abstandes von Prisma und Platte oder des brechenden Winkels ein constanter Fehler sich in alle Messungen eingeschlichen hat, weil die Beobachtungen mit zwei verschiedenen Abständen und mit zwei verschiedenen brechenden Winkeln ausgeführt sind.

In der folgenden Tabelle sind die Brechungsexponenten der Fraunhofer'schen Linien zusammengestellt, wie sie aus der berechneten Formel gefunden werden.

	n		n		n
<i>A</i>	1,0002902	<i>G</i>	1,0002959	<i>P</i>	1,0003020
<i>B</i>	1,0002908	<i>H</i>	1,0002975	<i>Q</i>	1,0003028
<i>C</i>	1,0002911	<i>K</i>	1,0002977	<i>R</i>	1,0003040
<i>D</i>	1,0002919	<i>L</i>	1,0002984	<i>S</i>	1,0003050
<i>E</i>	1,0002930	<i>M</i>	1,0002990	<i>T</i>	1,0003061
<i>b₁</i>	1,0002932	<i>N</i>	1,0003000	<i>U</i>	1,0003072
<i>F</i>	1,0002940	<i>O</i>	1,0003012		

Die Luft war bei unseren Versuchen nicht getrocknet. Da nun nach Lorenz eine Dampfspannung von x Millimetern den Werth von $n - 1$ um $0,54x$ Einheiten der vierten Stelle vermindert, so nehmen wir an, dass für trockene Luft unsere Zahlen um 3 Einheiten der vierten Stelle vergrößert werden müssen, da wir eine Dampfspannung von 5—7 mm hatten.

Um einen Vergleich mit den bisherigen Messungen zu ermöglichen, haben wir die sämtlichen uns bekannten Messungen zusammengestellt.

Was zunächst den absoluten Werth betrifft, so sind in der folgenden Tabelle die Werthe von $10^7(n - 1)$ für Natriumlicht bei 0° und 760 mm und für trockene Luft zusammengestellt:

Ketteler	2947,0
Lorenz	2910,8
Mascart	2927
Chappuis und Rivière	2919
Benoit	2928
Kayser und Runge .	2922

Für weisses Licht sind noch eine Anzahl von Bestimmungen zum Theil durch astronomische Beobachtungen gemacht:

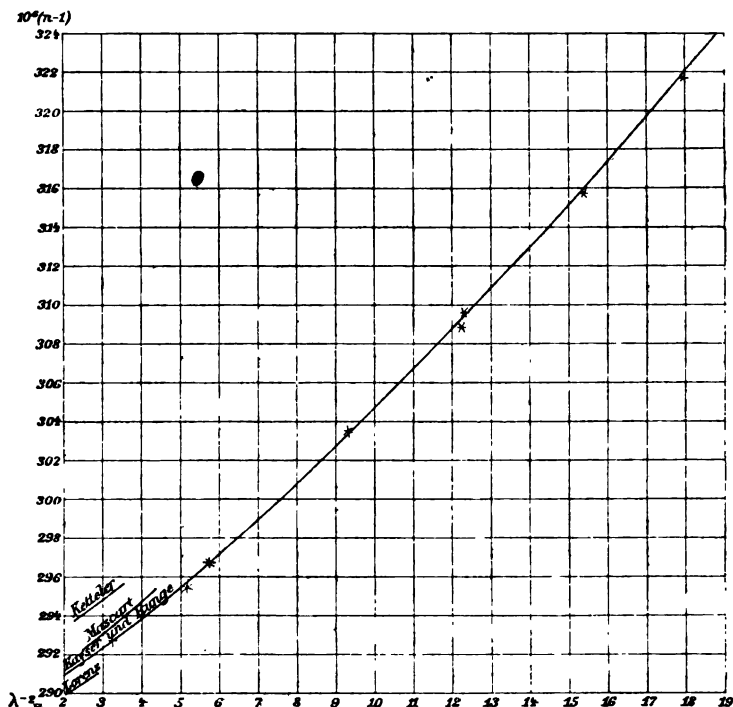
Delambre	2940,5
Biot und Arago	2945,9
Jamin	2940
Bessel	2916,1
Gylden	2927,6
Fuss	2912,1

Weisses Licht würde etwa der Wellenlänge $550 \mu\mu$ entsprechen, wofür unsere Formel bei trockener Luft 2929 gibt.

Was endlich die Dispersion betrifft, so gewährt es einen

Ueberblick, die Unterschiede der verschiedenen Brechungs-
exponenten gegen den der *D*-Linie zu vergleichen:

λ	Ketteler	Lorenz	Mascart	Kayser und Runge Formel
671	- 10,4	- 9,9	—	- 9,7
644	—	—	- 6	- 6,9
588	—	—	+ 11	+ 8,8
585	+ 9,6	—	—	+ 9,3
509	—	—	+ 17	+ 15,1
480	—	—	+ 26	+ 22,6



Die vorstehende graphische Darstellung gewährt einen
Ueberblick über die sämtlichen Bestimmungen der Dispersion.
Es sind als Abscissen die Werthe von λ^{-2} , als Ordinaten die
Werthe von $10^6(n - 1)$ aufgetragen.

Nachschrift. Nach Abschluss unserer Messungen erhielten wir von Hrn. Prof. Hasselberg einen Separatabzug ¹⁾, in welchem er nahezu dieselbe Methode vorschlägt, welche wir ausgeführt haben. Die wesentlichsten Unterschiede sind folgende. 1. Er will ein Plangitter verwenden und das Sonnenspectrum benutzen. Damit schliesst er also Wellenlängen unter $300\ \mu\mu$ aus. 2. Er will das Spectrum photographiren, wenn das Prisma mit gewöhnlicher Luft gefüllt und wenn es luftleer gepumpt ist; dabei tritt also eine viel kleinere Verschiebung ein als bei uns, und der Fehler in der Messung derselben wird bedeutender. Er will 3. die Verschiebung dadurch grösser machen, dass er das Prisma um 180° dreht und dadurch die Ablenkung verdoppelt.

Die Unterschiede von Hasselberg's Vorschlag und der von uns ausgeführten Methode sind also unbedeutend; wir glauben, dass im ganzen der von uns eingeschlagene Weg zweckmässiger ist, vor allem die Benutzung des Concavgitters.

1) Hasselberg, Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1892. Nr. 9. November.

6. *Aequipotential- und Magnetkraftlinien; von E. von Lommel.*

(Aus d. Sitzungsber. d. mathematisch-physikalischen Klasse d. k. bayer. Akad. d. Wissensch. vom 6. Mai 1893, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Nachtrag.)

Als Nachtrag zu den beiden vorausgegangenen Mittheilungen ¹⁾ sollen hiermit noch beispielsweise einige der Bilder von Magnetkraftlinien, welche durch Aufstreuen von Eisenfeile auf durchströmte Metallplatten erhalten wurden, zusammengestellt werden mit den Bildern der Aequipotentiallinien, wie sie sich aus Theorie und Erfahrung für dieselben Platten ergeben (vgl. p. 318).

Die Fig. 1a wurde erzeugt auf einer kreisförmigen Bleiplatte mit an zwei Stellen ihres Umfanges angelötheten Zuleitungsdrähten, welche in der Ebene der Platte selbst verlaufen, und sich in der Figur, querschraffirt durch die zu ihnen senkrechten Magnetkraftlinien, mitabgebildet haben; Fig. 1b zeigt die allbekannten Aequipotentialen derselben Platte, sammt den zu ihnen senkrechten Stromlinien. Die Aehnlichkeit der beiden Liniensysteme fällt in die Augen; nur an den Löthstellen zeigen sich kleine Abweichungen, da sich die Voraussetzung der Theorie, dass die Electroden Punkte seien, begreiflicherweise nicht verwirklichen lässt.

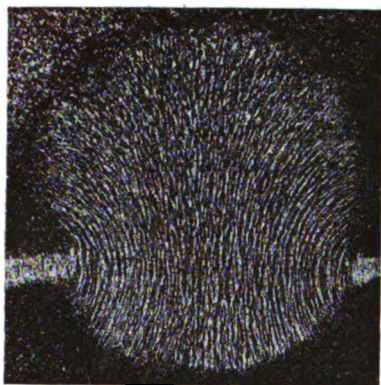
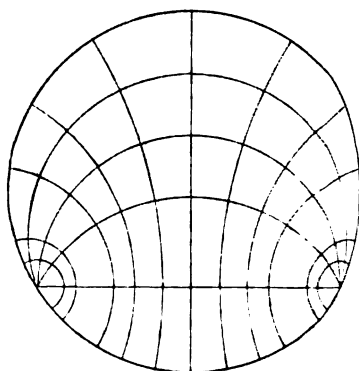
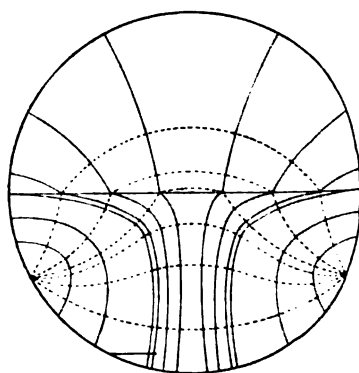
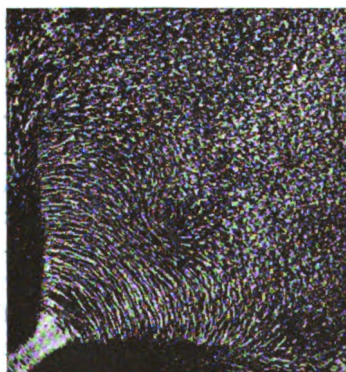
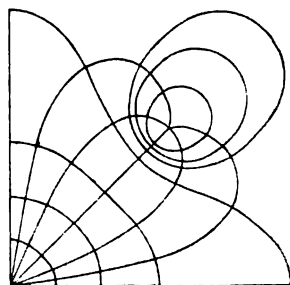
Besonderes Interesse beansprucht die Fig. 2a, welche sich auf einer kreisförmigen Platte bildet, deren eine (in der Figur obere) Hälfte aus Kupfer, die andere (untere) Hälfte aus Blei besteht; die beiden Hälften sind längs dem (horizontalen) Durchmesser zusammengelöthet. Am Rande der Bleihälfte, in den Endpunkten einer zum Trennungsdurchmesser parallelen Sehne, befinden sich die Electroden. Die Fig. 2b ist der Abhandlung von Quincke ²⁾: „Ueber die Verbreitung

1) Lommel, Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wiss. 22. p. 371. 1892; Wied. Ann. 48. p. 462. 1893 u. Sitzungsber. 23. p. 103; Wied. Ann. 49. p. 539. 1893.

2) Quincke, Pogg. Ann. 96. p. 382. 1856.

eines electrischen Stromes in Metallplatten“ entnommen; sie stellt die theoretisch abgeleiten und experimentell bestätigten Aequipotentiallinien einer ebensolchen Kupferbleiplatte sammt den zugehörigen (punktirten) Stromlinien dar. Man erkennt, dass die Magnetkraftlinien der Fig. 2a denselben Verlauf nehmen, wie diese Aequipotentialen. Namentlich zeigt sich längs der Trennungslinie die Brechung der Linien beim Uebergang aus Blei in Kupfer. Vermöge dieses discontinuirlichen Ueberganges bildet sich daher auch der Durchmesser des Kreises, der das Blei von Kupfer scheidet, deutlich ab. Auch der Umstand, dass die Stromdichte auf die Gruppierung der Eisen-theilchen Einfluss übt, indem sich dieselben an Stellen grösserer Stromdichte enger zusammenschaaren, trägt dazu bei, die Grenzlinie scharf hervortreten zu lassen. Denn ein Blick auf die Stromlinien der Quincke'schen Fig. 2b zeigt, dass in dem mittleren Theil der Doppelplatte die Stromdichte auf der Kupferhälfte grösser ist als auf der angrenzenden Bleihälfte. Es werden daher dort die Eisenfeile dichter zusammengerafft als hier, wie aus Fig. 2a ersichtlich ist. Wie schon früher hervorgehoben wurde, erhält man, wie immer, so auch in diesem Fall, auf dem über die Platte gebreiteten und mit Eisenfeile bestreuten Papierblatt ein durch die Magnetkraftlinien schraffirtes Bild der Platte, d. h. der Umriss der Platte bildet sich ab, nicht etwa, weil diese Linien am Rande der Platte endigen, sondern um den Rand umbiegen, indem jede auf der Rückseite congruent mit ihrem Verlauf auf der Vorderseite weitergeht und in sich zurückläuft.

Die Fig. 3a und b beziehen sich ebenfalls auf einen von Quincke in der oben citirten Abhandlung erörterten Fall, nämlich den der Strömung in einer quadratischen Platte, wenn eine Electrode in der Ecke, die andere auf der von dieser Ecke ausgehenden Diagonale angebracht ist, in einer Entfernung, welche klein ist gegen die Seiten des Quadrats. Auch hier ist die Aehnlichkeit der Magnetkraftlinien Fig. 3a mit den von Quincke ermittelten Aequipotentialen Fig. 3b unverkennbar. In diesem Falle war der Zuleitungsdraht zur Diagonalelectrode senkrecht zur Platte geführt und auf ihrer Rückseite angelöthet, während der zur Ecke führende wie immer in der Ebene der Platte lag.

**Fig. 1a.****Fig. 1b.****Fig. 2a.****Fig. 2b.****Fig. 3a.****Fig. 3b.**

Bei der Herstellung der Bilder ist erforderlich, dass das photographische Papier, auf welchem die Bilder festgehalten werden sollen, sich möglichst innig an die Platte und deren nichtleitende Umgebung anschmiege. Die $\frac{1}{2}$ mm dicken Platten waren daher sammt den Zuleitungsdrähten in einen Gypsguss eingelassen, dessen Vorderfläche mit der Platte in derselben Ebene liegt. Um die Trägheit und den Reibungswiderstand der Feilspäne zu überwinden, musste die an einem Stativ horizontal eingespannte Gypsplatte kleinen regelmässigen Erschütterungen ausgesetzt werden; dies geschieht durch eine vibrirende Stimmgabel aus Messing; eine stählerne Stimmgabel nämlich könnte durch den Magnetismus, den sie in der Nähe des Stromes von 20 bis 35 Ampère Stärke annimmt, das Magnetfeld der Strömung stören. Das Magnetfeld der Erde übte bei der grossen Stärke des angewendeten Stromes keinen bemerkbaren Einfluss.

7. *Aequipotential- und Magnetkraftlinien. Zum Hall'schen Phänomen; von E. v. Lommel.*

(Aus d. Sitzungsber. d. mathematisch-physikalischen Klasse d. k. bayer. Akad. d. Wiss. vom 3. Juni 1893, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In seiner letzten Mittheilung hat Hr. Prof. Boltzmann die von ihm zuerst bestrittene Uebereinstimmung der Magnetkraftlinien mit den Aequipotentiallinien, soweit ich sie auf Grund von Versuchsergebnissen behauptet hatte, als zutreffend anerkannt, und die Beziehung dieser beiden Liniensysteme zu einander in werthvollen Darlegungen auch theoretisch erörtert. Auf die Fälle, in welchen die durch Eisenfeilspäne auf einer durchströmten Fläche sichtbar werdenden Magnetkraftlinien nicht mit den Aequipotentiallinien identisch sind, habe ich schon in meiner ersten Mittheilung ausdrücklich hingewiesen. Wenn nämlich die Oberfläche noch unter dem Einfluss eines fremden Magnetfeldes steht, das nicht von der ihr eigenen Strömung herrührt, „so ordnen sich die Feilspäne in Linien, welche augenscheinlich die Resultanten sind aus den beiden Systemen von Kraftlinien, deren jedes unabhängig für sich bestehen bleibt.“¹⁾ Zu dieser Kategorie aber gehören die von H. Boltzmann namhaft gemachten Ausnahmefälle. Als Beispiel dafür diene das Bild Fig. 1, welches auf zwei gekreuzt aufeinander gelegten rechteckigen Streifen von Kupferblech durch Ausstreuen von Eisenfeilen entsteht. Der obere der beiden Kupferstreifen ist in eine entsprechende Einbiegung des unteren mittels Schellack eingekittet, sodass die freien Oberflächen mit der Gypsfläche, in welche das Plattenpaar sammt Zuleitungsdrähten eingebettet ist, in einer Ebene liegen; die Zuleitungsdrähte sind längs den kurzen Seiten der Rechtecke angelöthet. Geht ein Strom durch die beiden mittels

1) E. v. Lommel, Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wiss. 22. p. 372. 1892; Wied. Ann. 48. p. 463. 1893. — In meinem „Lehrbuch der Experimentalphysik“, welches Mitte Februar 1893 erschienen ist, steht p. 370: „Die äquipotentialen Linien einer vom Strom durchflossenen Platte sind zugleich die zur Strömung gehörigen Magnetkraftlinien“.

des Schellacks von einander isolirten Platten, so ordnen sich die Feilspäne auf dem Quadrat, in welchem sich die beiden Platten überdecken, diagonal, und zwar in Linien parallel der Diagonale, welche die Ecken des Quadrates verbindet, wo die Stromrichtung in der einen Platte auf die Ecke zu, in der anderen Platte von ihr weggeht. Kehrt man den Strom in der einen Platte um, so ordnen sich die Feilspäne parallel zur anderen Diagonale. Die Magnetkraftlinien auf dem gemeinschaftlichen Quadrat stellen sich sonach dar als die Re-

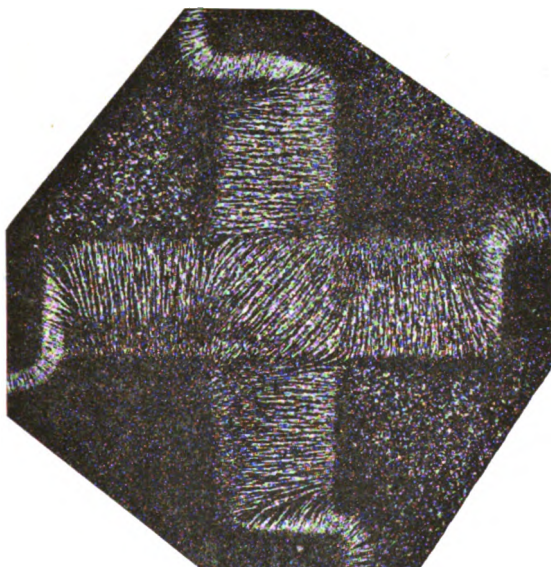


Fig. 1.

sultanten aus den Magnetkraftlinien jeder Platte für sich, welche auf den freiliegenden Enden der Platten als zu den Quadratseiten parallele Linien hervortreten.

Bezüglich des Falles der Fig. 3 (Magnetkraftlinien auf dem Meridianschnitt eines geraden Kreiscylinders) meiner zweiten Mittheilung¹⁾ beschränke ich mich darauf, statt jener schematischen Figur die wirklichen Bilder mitzutheilen, welche auf den Meridianschnitten von Cylindern entstehen, an deren

1) E. v. Lommel, Sitzungsber. d. k. bayer. Ak. d. Wiss. 23. p. 109; Wied. Ann. 49. p. 544. 1893.

Axenendpunkten die Zuleitungsdrähte angelöthet sind. Die Fig. 2 bezieht sich auf einen massiven, die Fig. 3 auf einen hohlen Halbcylinder aus Kupfer. —

Die Aufgabe, die Aequipotentiallinien auf einer Kugel-
fläche zu finden, auf deren Oberfläche zwei entgegengesetzt
gleiche Electrodenpunkte A und B liegen, bezieht sich nicht
auf nur *eine* Kugel, sondern auf *alle* Kugeln, welche durch

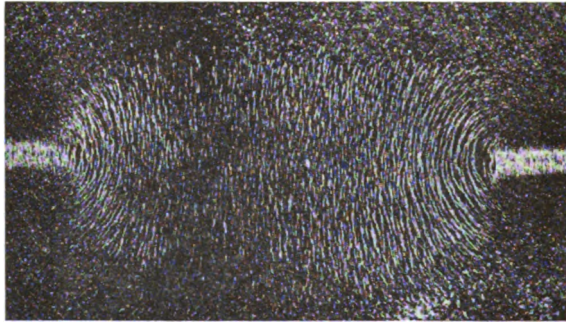


Fig. 2.

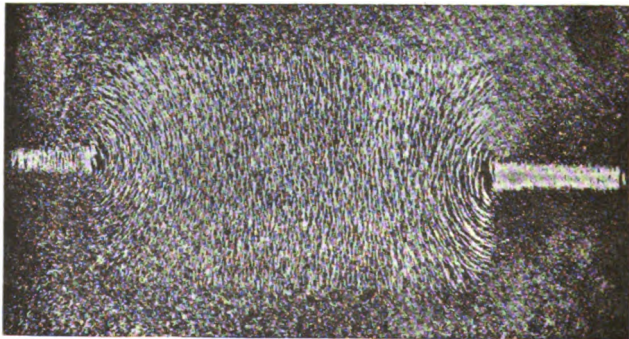


Fig. 3.

zwei gegebene Punkte A und B gehen, deren Mittelpunkte
also in der Ebene liegen, welche auf der Verbindungslinie
 AB in deren Mitte senkrecht steht. Denkt man sich die
Aequipotentiallinien auf allen diesen Kugeln gefunden, so
bilden alle Linien, welche demselben Potentialwerthe ent-
sprechen, in ihrer stetigen Aufeinanderfolge von Kugel zu
Kugel eine Fläche, welche jede Kugelfläche der Schaar in

einer Linie gleichen Potentials schneidet. Es ist unmittelbar ersichtlich, das diese Fläche eine Rotationsfläche um die Verbindungslinie AB der beiden gegebenen Electroden sein muss. Zu jener Schar von Kugelflächen gehören aber auch die unendlichen Ebenen, welche durch AB gelegt sind. In einer solchen Ebene sind aber die Aequipotentiallinien bekannt; sie sind Kreise, deren Mittelpunkte in der Geraden AB liegen und diese Gerade in Punkten schneiden, die zu den Punkten A und B harmonisch liegen. Man kennt also zu jenen Rotationsflächen ausser der Drehungsaxe auch die Meridiancurven, und somit die gesuchten Flächen selbst, welche, wie bereits gezeigt worden, auf allen Kugelflächen der gegebenen Schaar senkrecht stehen. Das ursprüngliche räumliche Problem ist durch diese Betrachtung auf ein ebenes zurückgeführt; da die Lösung des letzteren Problems bekannt ist, so ist auch jenes auf die einfachste Weise gelöst.

Die so gefundenen Flächen sind nun freilich nicht „Aequipotentialflächen“ in demselben Sinne, wie die Aequipotentialflächen in einem mit leitender Masse erfüllten unendlichen Raum. Die Function V der Coordinaten x, y, z , durch deren Constantsetzung ihre Orthogonalgleichung erhalten wird, genügt der Gleichung $\Delta V = 0$ nicht. Ich nannte diese Flächen aber dennoch „Aequipotentialflächen“, weil sie die gegebene Flächenschar in Linien gleichen Potentials senkrecht schneiden, und somit diese Bezeichnung am nächsten lag. Man könnte sie vielleicht als „Aequipotentialflächen zweiter Art“ unterscheiden. —

Dass zum Nachweis des Hall'schen Stromes ein Galvanometer von kleinem Widerstand vortheilhaft ist, scheint mir selbstverständlich.¹⁾ Damit ist aber nicht gesagt, dass der Halleffect nicht auch bei beliebig grossem Widerstand der Galvanometerleitung zu Stande komme. In dem Ausdruck für die electromotorische Kraft des Hallstromes

$$\varepsilon = 2e \frac{R + r}{r},$$

wo r den Widerstand des Galvanometers, R den der Platte

1) In Müller-Pfaundler's Lehrbuch der Physik 9. Aufl. 3. p. 918 ist bezüglich des beim Hall'schen Versuch zu verwendenden Galvanometers ausdrücklich bemerkt „von kleinem Widerstand“.

bedeutet, nähert sich mit wachsendem r der Factor $(R + r)/r$ der Einheit, und wird $= 1$ für $r = \infty$, d. h. bei Anwendung eines Voltmeters (r sehr gross) oder eines Electrometers ($r = \infty$) ergibt sich einfach der Potentialunterschied an den Hallelectroden $\varepsilon = 2e$. Nur unter der Voraussetzung, dass r gegen R vernachlässigt werden kann, wird jener Factor $= R/r$, und die gesamte electromotorische Kraft des Hallstromes findet sich umgekehrt proportional dem Galvanometerwiderstand r . Unter allen Umständen aber behält der Factor $(R + r)/r$ als Quotient zweier Widerstände den Charakter einer absoluten Zahl von der Dimension Null.

Den Potentialunterschied $2e$ zweier gegenüberliegender Punkte des Plattenrandes (der Halbelectroden) d. i. die Klemmenspannung des daselbst angelegten Galvanometers, habe ich nicht als vom Galvanometerwiderstand unabhängig *gefunden*, sondern als davon unabhängig *angenommen*. Denn inwiefern diese durch die Einwirkung des Magnetfeldes auf den Primärstrom in der Platte hervorgerufene Potentialdifferenz von dem Widerstande des Galvanometers, das ja möglicherweise gar nicht vorhanden ist, abhängen soll, ist mir nicht verständlich.

Es ist übrigens zu bemerken, dass die Formel

$$\varepsilon = 2e \frac{R + r}{r}$$

von irgend welchen theoretischen Vorstellungen über die Entstehung des Hall'schen Phänomens völlig unabhängig ist. Bei ihrer Herleitung wurde nichts vorausgesetzt, als das tatsächliche Vorhandensein einer Potentialdifferenz an den Hallelectroden und die Giltigkeit des Ohm'schen Gesetzes.

8. *Objective Darstellung von Interferenzerscheinungen in Spectralfarben; von E. v. Lommel.*

(Aus d. Sitzungsber. d. mathematisch-physikalischen Klasse d. k. bayer. Akad. d. Wiss., mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. *Newton'sche Ringe.* Ein Bündel Sonnenstrahlen fällt durch die Oeffnung O (Fig. 1) des Heliostaten auf das Newton'sche Farbenglas P ; das zurückgeworfene Bündel trifft auf eine Linse L von kurzer Brennweite, welche bei S in ihrer Brennebene ein kleines Sonnenbildchen, bei M das Bild des Farbenglases sammt den Ringen entwirft. Ein geradsichtiges hinter der Linse aufgestelltes Prisma Q erzeugt bei S ein kleines Spectrum, welches auf einem in dem daselbst aufgestellten Schirme angebrachten verticalen Spalte aufgefangen wird. Das Bild der Ringe auf dem Schirme M erscheint alsdann in der homogenen Farbe, welche jeweils durch den Spalt S dringt, und durchläuft die ganze Farbenreihe des Spectrums, wenn man den Spalt durch das kleine Spectrum oder das Spectrum in der Spaltebene durch Drehen des Prismas verschiebt. Dieses Spectrum ist allerdings nicht ganz rein, weil ja die verschiedenfarbigen Sonnenbildchen übereinandergreifen. Um ein reines Spectrum zu erhalten, braucht man nur an der Oeffnung O des Heliostaten einen Spalt anzubringen, und den Spalt S in die zu O conjugirte Ebene zu verlegen. Bei Vorlesungsversuchen genügt jedoch eine runde Oeffnung bei O . Man kann auf diese Weise sehr schön das Engerwerden der Ringe vom Roth zum Violett zeigen. Wird das Prisma Q entfernt, so hat man bei M sofort das Bild der Farbenringe im weissen Licht.

2. *Gypskeil und Gypsplatten.* Das Strahlenbündel geht durch ein Nicol'sches Prisma N (Fig. 2) und durch das Object P ; die Linse L erzeugt in ihrer Brennebene bei S das Sonnenbildchen, und in der zu P in Bezug auf die Linse conjugirten Schirmebene M das Bild der Platte. Bringt man wieder das Prisma Q zwischen L und S , und hinter den

schmalen Spalt im Schirme S ein zweites Nicol N' , so erscheint bei M das Interferenzbild in der jeweils bei S durchgelassenen Farbe. Bei dieser Anordnung können alle im parallelen polarisirten Licht sich zeigenden Interferenzerscheinungen (z. B. die gekühlter Gläser) dargestellt werden.

3. *Interferenzerscheinungen im convergenten polarisirten Licht.* Die durch das Nicol N (Fig. 3) einfallenden Strahlen gehen durch das Prisma Q ; die dahinter befindliche Linse L

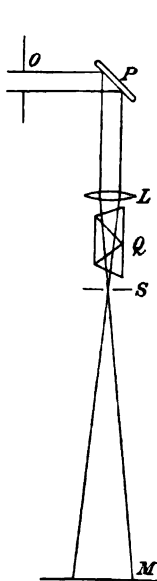


Fig. 1.

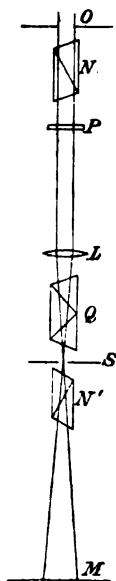


Fig. 2.

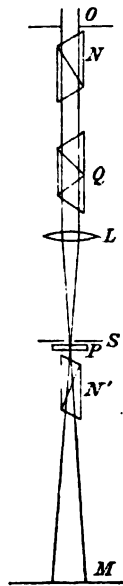


Fig. 3.

entwirft ein kleines Spectrum auf dem Spaltschirm S . Dicht hinter dem Spalt wird die Krystallplatte und hinter ihr ein zweites Nicol'sches Prisma N' angebracht. Auf dem Schirm M erscheinen dann die isochromatischen Curven in einfarbigem Licht.

4. *Streifen durch Drehung der Polarisationssebene in Quarzprismen.*

A. *Im reflectirten Licht.* Das bei O (Fig. 4) einfallende Strahlenbündel trifft, nachdem es durch das Nicol N gegangen ist, auf das Quarzprisma B , dessen optische Axe senkrecht zur Halbirungsebene des brechenden Winkels von 60° steht,

und durchläuft dasselbe bei der Stellung der kleinsten Ablenkung in der Richtung der optischen Axe. Ein Theil der Strahlen wird an der Austrittsfläche nach innen nahezu unter dem Polarisationswinkel reflectirt, und auf der Rückenfläche des Prismas, wenn dieselbe mattgeschliffen ist, erscheinen die früher ¹⁾ beschriebenen farbigen Streifen. Ist aber die Rückenfläche polirt, sodass die Strahlen durchgehen können, so entwirft die Linse L auf dem zu dieser Fläche conjugirten Schirm M das vergrößerte Bild des Streifensystems. Bringt man nun in die Brennebene der Linse L (oder in die zu einem Spalt bei O conjugirte Ebene) einen Spalt S , und vor denselben das Prisma Q , so erscheinen die Streifen in der einfachen Farbe, welche jeweils durch den Spalt S geht. Ein zweites Nicol ist hier nicht nothwendig, weil die zweite Fläche des Quarzprismas B die Rolle des Analysators spielt.

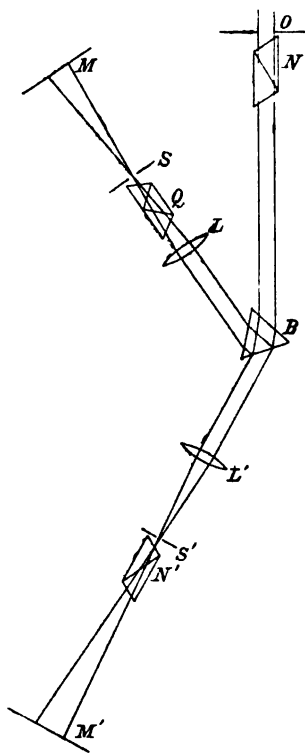


Fig. 4.

B. Im durchgegangenen Licht.

Im durchgehenden Licht zeigen sich die zu den vorhergehenden complementär gefärbten Streifen in dem Bilde der Austrittsfläche des Prismas B (Fig. 4), welches die Linse L' auf dem Schirm M' entwirft, wenn das Strahlenbündel noch durch das analysirende Nicol

N' gegangen ist. Da die Strahlen im Prisma B Dispersion erleiden, so entsteht in der Brennebene der Linse L' (oder in der zu einem Spalte bei O conjugirten Ebene) ein Spectrum. Lässt man durch einen daselbst angebrachten Spalt S' je nur eine Farbe dieses Spectrums durchgehen, so erscheinen die

1) Lommel, Sitzungsber. 1888; Wied. Ann. 36. p. 733. 1889.

Streifen in dieser Farbe. Hier ist ein zweites Prisma nicht nothwendig, weil das Quarzprisma *B* selbst die Dispersion bewirkt. Auch auf diese letztere Anordnung lässt sich, wie auf die vorige (A), eine Methode zur Messung der Drehung der Polarisationssebene im Quarz und in Flüssigkeiten gründen; denn man braucht nur bei *M'* die Streifenbreite zu messen, welcher die Drehung umgekehrt proportional ist. Schaltet man alsdann zwischen *N* und *B* eine mit activer Flüssigkeit gefüllte Röhre ein, so werden die Streifen verschoben. Eine Verschiebung um eine Streifenbreite entspricht einer Drehung um 180° .

9. Ueber warme Luft- und Flüssigkeitsströmungen; von Paul Czermak.

(Hierzu Taf. VII Fig. 1—13.)

Da die aufsteigenden warmen Luftströmungen eines der wichtigsten Momente der Metereologie bilden, so wird eine kleine Studie, welche sich mit einem bereits vor 36 Jahren angestellten Experimente befasst, doch auf einiges Interesse rechnen können.

Vettin¹⁾ hat zuerst im Jahre 1857 durch Rauch Luftströmungen sichtbar gemacht und in einer zweiten Abhandlung²⁾ die reizenden Experimente beschrieben, welche ihm bei ganz begrenzten Erwärmungs- oder Abkühlungsstellen, gelungen sind. Diese höchst einfachen Experimente, welche mit den primitivsten Mitteln unter Umständen überraschend schön gelingen, sind lange Zeit unbeachtet geblieben.

Jetzt wird man aber kaum ein neueres Lehrbuch der Meteorologie finden, welches dieser Experimente nicht Erwähnung thun würde. Trotzdem glaube ich, dass noch wenige Meteorologen sich der kleinen Mühe unterzogen haben, dieselben nachzumachen.

In der Zwischenzeit sind schon vielfach ähnliche Experimente angestellt worden, insbesondere über Strömungsfiguren in Flüssigkeiten, welche einen Theil von ganz analogen Erscheinungen enthalten, wie sie bereits Vettin beobachtete.³⁾ Die letzteren Arbeiten zeigen auch schon bessere bildliche Darstellungen dieser Erscheinungen, sodass die grosse Regelmässigkeit, mit welcher dieselben auftreten können, auffällt. Den ungenügenden Abbildungen schreibe ich es hauptsächlich zu, dass Vettin's so schöne Versuche so lange die ihnen gebührende Aufmerksamkeit nicht finden konnten.

Der Hauptzweck dieser kleinen Studie nun soll es sein, wenn auch nicht schöne, so doch naturgetreue Widergaben einiger Erscheinungen, wie dieselben beim Aufsteigen er-

1) F. Vettin, Pogg. Ann. 100. p. 99. 1857.

2) F. Vettin, Pogg. Ann. 102. p. 246. 1857.

3) Reusch, Pogg. Ann. 110. p. 309. 1860; Oberbeck, Wied. Ann. 2. p. 1. 1877; v. Bezold, Wied. Ann. 24. p. 27 u. 569. 1885; Kötschau, Wied. Ann. 26. p. 530. 1885; v. Bezold, Wied. Ann. 32. p. 171. 1887.

wärmer Luft oder Flüssigkeiten auftreten, zu bringen. Der unparteiischste artistische Mitarbeiter bei solchen Wiedergaben ist unstreitig die Photographie und ich habe mich auch derselben bedient, um eine Reihe von Phänomenen während ihrer Entstehung zu fixiren.

Um die Erscheinungen sicherer und in ihrem Verlaufe präziser zu haben, gebrauchte ich folgende zwei Vorrichtungen, die eine für Luft, die andere für Flüssigkeiten und zwar erstens für:

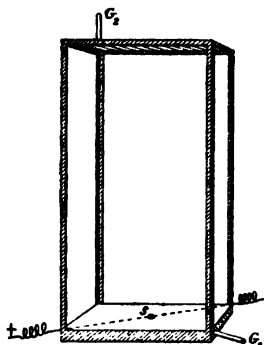


Fig. 1.

Die Strömungsfiguren in Luft

einen parallelepipedischen Kasten Fig. 1 aus Spiegelglasscheiben, welche an den Kanten gut verklebt waren. Am Boden befand sich genau in der Mitte eine feine flache Drahtspirale s von ca. 1 cm Durchmesser; es war die Unruhefeder einer grösseren Spindeluhr. Zu dieser Spirale führten Zuleitungen, sodass sie durch einen regulirbaren galvanischen Strom beliebig erwärmt werden konnte. Ebenfalls am Boden, aber am Rande desselben mündete ein Glasrohr G_1 in horizontaler Richtung gegen die Mitte zu, durch welches Rauch eingeblasen werden kann. Am Deckel ist ein zweites Glasrohr G_2 angebracht, um den Kasten ventiliren oder mit Gasen, die leichter als Luft sind, beschicken zu können.

Bläst man nun vorsichtig Cigarrenrauch durch das untere Glasrohr ein, so breitet sich derselbe in einer scharf abgegrenzten Schicht am Boden aus. Natürlich vorausgesetzt, dass alle Theile des Kastens dieselbe Temperatur haben. Und schon jetzt sind interessante Erscheinungen zu sehen. Ist die erste Bewegung und Strömung, welche durch das Einblasen verursacht wurde, zur Ruhe gekommen, so bemerkt man sofort, falls sich eben Temperaturdifferenzen im Kasten vorfinden, was durch einseitige Bestrahlung oder Berührung der Seitenplatten mit der Hand sehr leicht eintritt, eine Bewegung des Rauches in der Richtung der aufsteigenden wärmeren Luft, und so führt ein Versuch allein die enorme Empfindlichkeit der ausdehnungsfähigen flüssigen Körper für Tem-

peraturdifferenzen sehr überzeugend vor Augen. Es ist daher nothwendig, um von allen nicht beabsichtigten Strömungen verschont zu bleiben, die Experimente in einem Raume von möglichst gleichmässiger Temperatur zu machen. Ist der Rauch aber ganz in Ruhe und bildet er eine ziemlich gleichmässig dicke Schicht, so steigt sofort, wenn durch Schliessen des Stromes die Stahlspirale erwärmt wird, aus seiner Mitte die von Vettin beschriebene pilzartige Figur in tadelloser Regelmässigkeit auf. Je nach der Stärke des Stromes kann man ein rascheres oder langsames Aufsteigen bewirken und je nach der Dicke der Rauchschrift erhält der Pilz mehr oder weniger Substanz zugeführt. Dass bei allseitiger Ruhe und Regelmässigkeit die Strömungsfigur des aufsteigenden Rauches diese Pilzgestalt annehmen muss, ist bei Betrachtung des Vorganges unmittelbar klar. Die aufsteigende Luftsäule stülpt sich durch den Luftwiderstand glockenförmig um und der untere Rand dieser Glocke wird in den centralen Theil, welcher im Aufsteigen begriffen ist, hineingezogen und so eingerollt. Während des Weges vom Boden bis zum Deckel des Kastens, kann man mehrere solche Einrollungen beobachten. War die Rauchschrift dicker, so reisst oft der Kopf des Pilzes noch einen manchettenartigen Ansatz mit, der dann später mit eingerollt wird. Diese Rauchgebilde photographirte ich in einem verdunkelten Kellerraume bei Magnesiumblitzlicht. Der grelle Magnesiumblitz wird an der Oberfläche der Rauchtheilchen gut reflectirt und so heben sich die Figuren gegen einen mattschwarzen Hintergrund genügend ab um fixirt zu werden. Solche Figuren sind auf Tafel VII unter 1, 2 und 3 dargestellt.¹⁾

Da die Rauchhülle sehr zart und dünn ist, so bilden sich wesentlich die Contouren gut ab, weil man da längs der Oberfläche der Rotationsfiguren sieht. Es machen daher die Bilder fast den Eindruck einer Querschnittsfigur. Um nun den räumlichen Eindruck besser zur Darstellung zu bringen, machte

1) Es ist natürlich, dass bei der Uebertragung der Figuren in lithographischem Druck manche feineren Details verloren gehen mussten, was besonders bei der Wiedergabe der Strömungsfiguren in Flüssigkeiten der Fall ist. Auch konnte des Raumes wegen nur eine beschränkte Anzahl wiedergegeben werden, obwohl fast an jeder Figur interessante Einzelheiten zu beobachten sind.

ich auch Stereoskopaufnahmen, welche die Gestalt der Rotationsfigur gut erkennen lassen.

Gegen diese Experimente von Vettin wird der Einwand erhoben, dass die Schlüsse, welche aus denselben auf die Vorgänge in der Atmosphäre gemacht werden, darum mangelhaft seien, weil die Constitution der Atmosphäre der gleichmässigen Dicke der Luft im Recipienten nicht entspräche. Um nun wenigstens ein Moment mehr der Beobachtung zugänglich zu machen, liess ich von Oben her in meinen Kasten ein specifisch leichteres Gas als Luft eintreten und zwar nahm ich einfach Leuchtgas.

Einige rückständige Rauchfäden zeigen sofort das allmähliche Vordringen des Leuchtgases an und man kann leicht mit der Zufuhr desselben einhalten, wenn ungefähr die obere Hälfte des Kastens mit Leuchtgas erfüllt ist. Lässt man nun nach eingetretener Ruhe einen Rauchpilz aufsteigen, so bildet er sich anfangs ganz regelmässig aus. Nach kurzem Aufsteigen aber sieht man sofort an seiner Gestaltsveränderung, wann sein Scheitel in die Region geräth, wo bereits ein Gemisch von Leuchtgas und Luft vorhanden ist. Sein oberer Theil spitzt sich etwas zu, während der untere sich erweitert und nach den Seiten zu ausbreitet. Die ganze Figur bleibt stecken, breitet sich in der Diffusionsschicht aus und der Rauch rinnt theilweise nach unten ab. Zuweilen gelingt es ein wolkenartiges Gebilde, welches nach oben, ausser der stets in der Mitte ausgebildeten Glocke, in die Breite eine wellige Oberfläche bildet, zu erhalten. Die ab rinnenden Rauchtheile bilden beim Zurücksinken auch umgekehrt pilzartige Figuren, werden aber meist durch die allgemeine Circulation zerstört. Diese Gebilde erhalten sich wegen der raschen Mischung der Gase nie lange und sind daher schwierig regelmässig zu erhalten. Fig. 4 stellt einen solche Rauchpilze vor, der am Aufsteigen durch eine dünnere Gasschicht gehindert ist.

Viel leichter zu beobachten sind die gleichen Erscheinungen in tropfbaren Flüssigkeiten. Wegen der grösseren Masse und inneren Reibung und der geringeren Ausdehnung mit der Erwärmung, ist der Verlauf der Erscheinungen in denselben ein viel langsamerer und regelmässigerer. Ich gebrauchte daher zweitens für:

Die Strömungsfiguren in Flüssigkeiten

ein Becherglas, auf dessen Boden eine Ebonitscheibe eingekittet war. In der Mitte befand sich wieder eine feine Drahtspirale, welche aber aus 0,1 mm dickem Platindraht möglichst eng und gleichmässig gebogen war. Sie bedeckte so eine Kreisfläche von ca. 6 mm im Durchmesser. Zu derselben führten von Oben längs der Glaswände isolirte Leitungsdrähte um wieder einen Strom durchschicken zu können.

Zuerst füllte ich nun das Becherglas mit ausgekochtem Wasser von der Zimmertemperatur und breitete dann am Boden vermittels eines Trichters mit angesetztem längerem Glasrohre und Hahn eine dünne Schicht schwach mit Tinte gefärbten Wassers aus. Bei diesen Versuchen ist ebenfalls auf vollkommene Ruhe und gleichmässigste Temperatur zu sehen um keine störenden Strömungen zu bekommen.

Bei Erwärmung der Spirale steigt nun, genau wie die Rauchfigur, ein ganz analoger Tintenpilz auf. Seine Bildung, welche sich in einer Erhebung der ganz scharf begrenzten Bodenschicht anzeigt, und Entwicklung geht weit langsamer vor sich und die Figur hebt sich bei gutem Tageslicht sehr scharf gegen einen weissen Hintergrund ab. Ich photographirte daher diese Strömungsfiguren bei hellem diffusen Tageslichte und Anwendung eines Momentverschlusses. Man kann daher sogar wiederholt auf dieselbe Platte exponiren und so die Figuren in mehreren Phasen fixiren. Die Bilder werden dadurch zwar nicht schön, weil Stellen, auf welche eine spätere Phase fällt, vorher schon belichtet waren, man bekommt aber die Figur beim Entwickeln doch ganz gut in ihrer Gestalt heraus. Fig. 5 und 6 sind solche Tintenpilze; davon ist 6 eine Aufnahme in drei Phasen.

Noch besser als die Rauchfiguren in verschiedenen Gas-schichten, lassen sich die Flüssigkeitsströmungen in Schichten mit abnehmender Dichte verfolgen. Zu dem Ende wurde das Becherglas bis zur Hälfte mit einer sehr verdünnten Kochsalzlösung gefüllt. Auf dieselbe goss ich reines Wasser, auf und zwar gelingt dies sehr leicht, indem man an den mit Rohr und Hahn versehenen Trichter an drei Fäden eine Papdeckelscheibe knapp befestigt. Bei schwach geöffnetem Hahne schichtet sich die leichtere Flüssigkeit in scharfer Grenze

auf die schwerere auf; dann wurde erst die gefärbte Salzlösung am Boden ausgebreitet. Ich liess nun die Strömungsfiguren bei verschiedenen Zuständen des Diffusionsgebietes aufsteigen. Bei Fig. 7 und 8 war die Trennungsschicht noch ziemlich scharf, der Kopf des Tintenpilzes konnte daher nur wenig in die dünnere Lösung eindringen und die abfliessende Schicht breitete sich sehr flach aus. Auffällig ist eine kragenartige Wolke, die sich stets um den Kopf herum, mehr im dünneren Theil der Lösung bildet. Dies ist jener Theil der nach aufwärts geführten Salzlösung, welcher durch Diffusion verdünnt, nicht mehr zurück kann und auf der oberen Seite der Strömungsfigur nach den Seiten abfliesst. Er bekommt hierdurch eine nach aussen und oben gerichtete Wirbelbewegung und bleibt schweben. Es entspricht dies mehr einer in der Atmosphäre aufsteigenden Luftmasse, die sich gleichzeitig ausdehnt. Die andern wenig gemischten Theile der zugeführten Lösung schieben sich immer mehr über und längs einander, sodass sie concentrische Ringe bilden, von denen sich einige mehr senken und andere mehr ausbreiten. Unterbricht man die Erwärmung, so bleibt die kragenförmige Wolke und eine flache Decke in der Diffusionsschicht umso schärfer ausgeprägt stehen, und die übrige gefärbte Flüssigkeit sinkt langsam in einzelnen Fäden, welche umgekehrte Strömungspilze bilden, herab.¹⁾

Aus der Bildung der Strömungspilze ist auch die Bildung eines Wirbelringes unmittelbar ersichtlich. Wird nämlich einer rasch gebildeten Strömungsfigur der Zufluss plötzlich entzogen, so wird dem Pilz der Stiel und die Mitte des Kopfes genommen, es rollt sich daher die ganze noch vorhandene Substanz im Glockenmantel als Ring auf. Solche Ringe bilden sich auch in den absinkenden Fäden, wenn letztere immer dünner werden und sich auflösen.

Bei Fig. 9 und 10, 11, 12 und 13 sind jedesmal durch Mischen und Stehenlassen die Diffusionsgebiete immer breiter gemacht worden. Es dringen daher die Köpfe der Strömungsfiguren immer höher ein und der abfliessende sich ausbreitende Manteltheil wird immer concaver.

Graz, Physikal. Institut d. Univ., im Juli 1893.

1) Bei den Fig. 8 und 13 ist die Erwärmung, daher Tintenzufuhr, unterbrochen. 7 und 8 sind aufeinanderfolgende Phasen derselben Figur, ebenso 9 und 10 und 11, 12 u. 13.

10. *Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur; von E. Wiechert.*

(Hiersu Taf. VIII, Fig. 1–8.)

Vorwort.

1. Im ersten Theil der vorliegenden Arbeit werden die Grundlagen einer Theorie der Elasticität unter Rücksicht auf die elastische Nachwirkung für constante Temperatur entwickelt. Dasselbe Thema behandelte ich in meiner Inauguraldissertation „*Ueber elastische Nachwirkung*“ (Königsberg i. Pr., 1889). Zwar haben sich in der Zwischenzeit die fundamentalen Hypothesen der Theorie in ihrem Kern als ausreichend erwiesen, dennoch aber waren erhebliche Verbesserungen möglich. — Der zweite Theil enthält die Anwendung der Theorie auf einige durch Umfang und Genauigkeit ausgezeichnete experimentelle Untersuchungen.

2. Schon in der Inauguraldissertation wurde gezeigt, dass meine Theorie die empirischen Formeln von F. Kohlrausch und die von L. Boltzmann angegebenen Gesetze in sich aufnimmt. Wie ich seitdem bemerkte, hat sie mit den bisherigen theoretischen Arbeiten noch weitere Berührungspunkte. Am wichtigsten scheint, dass man in ihr eine Erweiterung der Arbeiten von W. Weber und Cl. Maxwell sehen kann (vgl. die Artikel 5 und 6). Erwähnen möchte ich ferner, dass die Formeln, welche J. J. Thomson in seinem Buche: „*Applications of Dynamics to Physics and Chemistry*“, London 1888 in dem Capitel: „*On Residual Effects*“ für die Torsion eines Drahtes mittheilt, mit meiner Theorie übereinstimmen (vgl. Artikel 5).

Ebenso erfreulich ist das Verhältniss der Theorie zu den bisherigen experimentellen Arbeiten. Bei der grossen Fülle der letzteren kann hier an eine einigermaassen vollständige Discussion nicht gedacht werden. Die getroffene Auswahl wird, wie ich hoffe, genügen, um den Leser, in der Hauptsache wenigstens, für die Theorie zu gewinnen und so zu der Ansicht zu führen, dass einfache und doch umfassende Ge-

setze die scheinbar äusserst complicirten Erscheinungen der elastischen Nachwirkung beherrschen, Gesetze, deren überraschende Eigenart wichtige weitere Aufschlüsse über den Bau der Materie in Aussicht zu stellen scheint.

I. Theil. Theorie.

3. und 4. Einige Bezeichnungen.

3. Wie in der Inauguraldissertation werde ich auch im Folgenden mit dem Worte „*Form*“ den Gedanken an die relative Lage *aller* Theile des elastischen Körpers verbinden. „*Deformation*“ ist dann gleichbedeutend mit „*Formveränderung*“.

4. Wenn ein elastischer Körper in einem solchen Zustand ist, dass er bei festgehaltenen äusseren Bedingungen keine weiteren Aenderungen irgend welcher Art zeigt, so werden wir sagen, er sei in *Katastase* (von *κατάστασις*, d. i. Zustand der Ordnung, der Ruhe). Den Gegensatz zu *Katastase* soll *Akatastase* (*ἀκαταστασία*, d. i. Zustand der Unordnung, der Verwirrung) bilden. Strenge genommen wäre hiernach die Bewegung immer ein Zeichen von *Akatastase*; wir wollen jedoch den Zustand trotz der Bewegung *katastatisch* nennen, im Falle der Körper ausser der Bewegungsänderung weder gleichzeitig noch nachträglich Zustandsänderungen zeigt, wenn er schnell und ohne wesentliche Formveränderungen zur Ruhe gebracht wird, und weiterhin die äusseren Bedingungen constant erhalten werden. Die etwaigen gleichzeitigen Zustandsänderungen interessiren uns hier nur, insofern sie sich in Aenderungen der elastischen Drucke äussern.

In vielen Fällen, z. B. bei Flüssigkeiten und bei einer grossen Zahl von festen Körpern, wenn die Deformationen gewisse Grenzen innehalten, gehört bei *Katastase* zu jeder Form ein ganz bestimmtes System elastischer Drucke: dieses wollen wir dann das zur betreffenden Form gehörige *katastatische System* nennen. Das Kraftsystem, welches zum *katastatischen* hinzugefügt werden müsste, um das wirklich vorhandene zu ergeben, wird das *epibolische* (von *ἐπιβάλλω*, dazufügen) System heissen. Ist m das Torsionsmoment eines Drahtes, so soll mit $[m]$ das zugehörige *katastatische* und mit m das zugehörige *epibolische* Moment bezeichnet

werden; es ist dann $m = m - [m]$. In ganz ähnlicher Weise werden wir im Folgenden durchweg mit lateinischen Buchstaben, eckigen Klammern und deutschen Buchstaben die Zugehörigkeit von Kräften zu den verschiedenen Systemen andeuten.

5. und 6. Einführung in die Theorie.

5. In diesem und dem folgenden Artikel sollen zunächst an einem einfachen Beispiel, der *Längsdehnung eines Fadens* (z. B. eines Seidenfadens oder eines Metalldrahtes) die charakteristischen Hypothesen der Theorie dargelegt werden. l sei die Länge, s die Spannung des Fadens.

Nach beliebigen Aenderungen möge l von einem bestimmten Zeitpunkt ab festgehalten werden; die elastische Nachwirkung zeigt sich dann darin, dass die Spannung s noch eine Zeit lang variirt. Nach welchem Gesetz geschieht das? Der denkbar einfachste Fall wäre der, in welchem die Aenderungsgeschwindigkeit $d\bar{s}/dt$ von $\bar{s} = s - [s]$ proportional mit dem augenblicklichen Werth von \bar{s} ist. Wir hätten dann:

$$(1) \quad \frac{d\bar{s}}{dt} = -\frac{\bar{s}}{\varrho} = -\alpha \bar{s}; \quad \bar{s} = \bar{s}_0 e^{-\frac{t}{\varrho}} = \bar{s}_0 e^{-\alpha t}$$

$[s]$ bedeutet hier den schliesslich sich einstellenden Werth von s ; \bar{s}_0 , ϱ und α , wobei $\varrho \alpha = 1$, sind Constanten. ϱ wurde von Cl. Maxwell in der sogleich zu citirenden Arbeit „*Relaxationszeit*“ genannt. Es ist bequem, auch für die Constante α einen besonderen Namen zur Verfügung zu haben; wir wollen sie die „*Relaxationsgeschwindigkeit*“ nennen, daran denkend, dass αdt die Verminderung von \bar{s} während des Zeittheilchen dt angibt, gemessen in Bruchtheilen des augenblicklichen Werthes: $\alpha dt = -d\bar{s}/\bar{s}$.

Die Beobachtungen lehren, dass die Formeln 1 — für die gewöhnlich beobachteten Fälle wenigstens — unbrauchbar sind; ich kann auf den Nachweis hier nicht näher eingehen, da das zu weit führen würde. Zur Besserung bieten sich zwei Wege. Auf den einen weisen uns Arbeiten von W. Weber¹⁾ und Cl. Maxwell²⁾ aus den Jahren 1841 resp. 1867 hin;

1) W. Weber, Pogg. Ann. 54. p. 1. 1841.

2) Cl. Maxwell, Phil. Trans. 157. p. 52. 1867; Scient. Papers, 2. p. 30. 1890.

um ihn zu betreten, muss man ϱ , resp. α nicht mehr als Constanten, sondern als Functionen von f auffassen. Der zweite Weg, den ich in meiner Inauguraldissertation eingeschlagen habe, und auf den auch das in Artikel 2 citirte Buch von J. J. Thomson¹⁾ führt, wird durch die Annahme eröffnet, dass in dem Faden mehrere Zustandsänderungen mit verschiedenen Relaxationszeiten gleichzeitig nebeneinander vor sich gehen. Es treten dann anstatt (1) die Gleichungen:

$$(2) \quad \dot{g} = \sum_n \dot{g}^{(n)}; \quad \frac{d \dot{g}^{(n)}}{dt} = - \frac{\dot{g}^{(n)}}{\varrho^{(n)}}; \quad \dot{g}^{(n)} = \dot{g}_0^{(n)} e^{-\frac{t}{\varrho^{(n)}}},$$

wobei die Constanten $\dot{g}_0^{(n)}$ von Experiment zu Experiment variiren können, je nach den Schicksalen des Fadens, bevor seine Länge constant erhalten wurde.

Der erste Weg erweist sich als unbrauchbar, weil in verschiedenen Experimenten mit gleichen Werthen \dot{g} sehr verschiedene Werthe $d\dot{g}/dt$ verbunden sein können. Auch auf die nähere Begründung dieser Behauptung muss ich hier verzichten. Der zweite Weg aber führt uns zum Ziel.

6. Wir haben nun weiter die Frage zu beantworten, welche Gestalt die Formeln (2) für Zeiten annehmen, in denen Längsänderungen stattfinden. Von den etwaigen Variationen des Verhältnisses der Längsdilatation zur Quercontraction infolge der elastischen Nachwirkung sehen wir dabei ab.

Hier können wir uns vollständig durch die citirten Arbeiten von W. Weber und Cl. Maxwell leiten lassen. Zu der Ursache für die Aenderungen der $\dot{g}^{(n)}$, welche durch die Differentialgleichungen (2) berücksichtigt wird, tritt wegen der Längsvariationen eine zweite hinzu. Am einfachsten ist es, anzunehmen, dass die beiden Ursachen unabhängig voneinander wirken, und weiter, dass die Aenderungen der $\dot{g}^{(n)}$ wegen der Längsänderungen diesen proportional sind. Wir erhalten dann die Gleichungen:

1) Das Vorwort des Buches ist vom 8. Mai 1888 datirt, am 1. März desselben Jahres übergab ich meine Inauguraldissertation der philosophischen Facultät der Universität zu Königsberg i. Pr.

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} s - [s] = \bar{s} = \sum \bar{s}^{(n)}; \quad \frac{d\bar{s}^{(n)}}{dt} = -\alpha^{(n)} \bar{s}^{(n)} - \varepsilon^{(n)} \frac{dl}{dt}, \\ \bar{s}_T^{(n)} = -\varepsilon^{(n)} \int_{t=-\infty}^{t=T} e^{-\alpha^{(n)}(T-t)} dl + \bar{s}_{T_1}^{(n)} e^{-\alpha^{(n)}(T-T_1)} \end{array} \right.$$

Die $\varepsilon^{(n)}$ sind Constanten, T und T_1 zwei besondere Werthe der Zeit t mit der Bedingung $T > T_1$. Fügen wir hierzu die nach dem Vorgang der gewöhnlichen Elasticitätstheorie gebildete Gleichung

$$(4) \quad [s] = e^{(0)} - e(l - l^{(0)}),$$

wobei $e^{(0)}$, e , $l^{(0)}$ Constanten bedeuten, so sind die Formeln der von mir vorgeschlagenen Theorie für das hier behandelte specielle Problem gewonnen.

7—9. Fundamentalformeln der Elasticitätstheorie für unendlich kleine Deformationen unter Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung.

7. Um nun zu den Formeln für den allgemeinen Fall beliebiger Körperbeschaffenheit und beliebiger Deformationen zu gelangen, denken wir uns den Körper in Volumenelemente zerlegt und nehmen an, dass jedes derselben stets als homogen gelten kann. Es sind dann zur Feststellung der Form und des elastischen Drucksystemes in jedem Moment für jedes Volumenelement je sechs Parameter erforderlich. Für den ersteren Zweck sollen $x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}, x^{(4)}, x^{(5)}, x^{(6)}$, für den letzteren $f^{(1)}, f^{(2)}, f^{(3)}, f^{(4)}, f^{(5)}, f^{(6)}$ benutzt werden. Zur Definition beziehen wir uns auf eine beliebig angenommene Form, die „Normalform“, und auf drei Richtungen a, b, c , die in der Normalform aufeinander senkrecht stehen. $x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}$ bestimmen die Längsdilatationen parallel a, b, c und $x^{(4)}, x^{(5)}, x^{(6)}$ die Aenderungen der Winkel von a, b, c beim Uebergang aus der Normalform in eine gegebene Form. Hat eine Strecke parallel a in der Normalform die Länge l , so ist ihre Länge in der gegebenen Form $l(1 + x^{(1)})$; entsprechende Bedeutung haben $x^{(2)}$ und $x^{(3)}$. In der gegebenen Form ist $\pi/2 - x^{(3)}$ der Winkel von b und c , $\pi/2 - x^{(4)}$ der Winkel von c und a , $\pi/2 - x^{(5)}$ der Winkel von a und b .

$f^{(1)}, f^{(2)}, \dots, f^{(6)}$ sind die Componenten parallel a, b, c

der elastischen Drucke auf Ebenen $\parallel b$ und c , $\parallel c$ und a ,
 a und b , und zwar gehören

zu Ebenen	die Comp. $\parallel a$	die Comp. $\parallel b$	die Comp. $\parallel c$
$\parallel b$ und c	$f^{(1)}$	$f^{(6)}$	$f^{(5)}$
$\parallel c$ und a	$f^{(6)}$	$f^{(2)}$	$f^{(4)}$
$\parallel a$ und b	$f^{(5)}$	$f^{(4)}$	$f^{(3)}$

Um die Vorzeichen der $f^{(\nu)}$ eindeutig zu bestimmen, setzen wir fest, dass die Materie infolge der elastischen Spannung nach aussen die mechanische Arbeit

$$\delta A = f^{(1)} \delta x^{(1)} + f^{(2)} \delta x^{(2)} + \dots + f^{(6)} \delta x^{(6)}$$

abgeben soll, wenn die Parameter $x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(6)}$ um $\delta x^{(1)}, \delta x^{(2)}, \dots, \delta x^{(6)}$ wachsen.

8. Wir nehmen ferner an, dass ein jedes Volumenelement sich in elastischer Hinsicht so verhält, als wäre es Theil eines homogenen endlichen Körpers, der stets homogene Deformationen erfährt, und weiter, dass Variationen der $x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(6)}$ unabhängig voneinander die elastischen Drucke beeinflussen, dann können wir, die Gleichungen (3) verallgemeinernd, unmittelbar schreiben:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} f^{(\nu)} - [f^{(\nu)}] &= \mathfrak{f}^{(\nu)} = \sum_n \mathfrak{f}^{(n, \nu)}, \\ \frac{d \mathfrak{f}^{(n, \nu)}}{dt} &= -\alpha^{(n)} \mathfrak{f}^{(n, \nu)} - \sum_{\mu=1}^6 \varepsilon^{(n, \nu, \mu)} \frac{dx^{(\mu)}}{dt}, \\ \mathfrak{f}_T^{(n, \nu)} &= - \sum_{\mu=1}^6 \varepsilon^{(n, \nu, \mu)} \int_{t=T_1}^{t=T} e^{-\alpha^{(n)}(T-t)} dx^{(\mu)} + \mathfrak{f}_{T_1}^{(n, \nu)} e^{-\alpha^{(n)}(T-T_1)}, \end{aligned} \right.$$

wobei für ν jede der Zahlen 1 bis 6 gesetzt werden kann. Wenn wir für T_1 eine sehr weit zurückliegende Zeit, symbolisch $-\infty$, wählen, und die Bezeichnung einführen:

$$(6) \quad \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \sum_n \varepsilon^{(n, \nu, \mu)} e^{-\alpha^{(n)} y} = \sum_n \varepsilon^{(n, \nu, \mu)} e^{-\frac{y}{\rho^{(n)}}},$$

so folgt:

$$(7) \quad f_T^{(\nu)} - [f_T^{(\nu)}] = \mathfrak{f}_T^{(\nu)} = - \sum_{\mu=1}^6 \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(\nu, \mu)}(T-t) dx^{(\mu)}.$$

Diese Formeln zusammen mit dem zu (4) analogen System:

$$(8) \quad [f^{(\nu)}] = -e^{(\nu,0)} - \sum_1^6 e^{(\nu,\mu)} x^{(\mu)}$$

bilden die Fundamentalformeln unserer Elasticitätstheorie unter Berücksichtigung der elastischen Nachwirkung für den allgemeinsten Fall.¹⁾

Den Beobachtungen sind die $x^{(\mu)}$, $f^{(\nu)}$, $[f^{(\nu)}]$ zugänglich, aus ihnen muss auf die Constanten $e^{(\nu,\mu)}$ und durch Vermittelung der Differenzen $f^{(\nu)} - [f^{(\nu)}] = \dot{f}^{(\nu)}$ auf die Functionen $\psi^{(\nu,\mu)}(y)$ geschlossen werden. Es ist dann Sache der Rechnung, die $\psi^{(\nu,\mu)}$ in ihre Summanden $\varepsilon^{(\nu,\mu)} e^{-\alpha^{(\nu)} y}$ oder $\varepsilon^{(\nu,\mu)} e^{-y/\varepsilon^{(\nu)}}$ aufzulösen und so die $\varepsilon^{(\nu,\mu)}$ und die Relaxationsgeschwindigkeiten, resp. die Relaxationszeiten zu finden; jedoch hat das lediglich theoretisches Interesse, denn für die Berechnung der Experimente genügt die Kenntniss der Constanten $e^{(\nu,\mu)}$ und der Functionen $\psi^{(\nu,\mu)}(y)$.

Die Gleichungen (7) können auch anders geschrieben werden; durch partielle Integration erhält man:

$$(9) \quad f_T^{(\nu)} = -E^{(\nu,0)} - \sum_1^6 E^{(\nu,\mu)} x_T^{(\mu)} + \sum_1^6 \int_{-\infty}^T \psi^{(\nu,\mu)}(T-t) x_t^{(\mu)} dt,$$

oder auch:

$$(10) \quad \dot{f}_T^{(\nu)} = \sum_1^6 \int_{-\infty}^T \psi^{(\nu,\mu)}(T-t) (x_t^{(\mu)} - x_T^{(\mu)}) dt;$$

es wurde dabei gesetzt:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} E^{(\nu,0)} = e^{(\nu,0)}, \quad E^{(\nu,\mu)} = e^{(\nu,\mu)} + \psi^{(\nu,\mu)}(0), \\ \psi^{(\nu,\mu)}(y) = -\frac{d\psi^{(\nu,\mu)}(y)}{dy}, \\ \text{sodass:} \\ \psi^{(\nu,\mu)}(y) = \int_y^\infty \psi^{(\nu,\mu)}(y) dy. \end{array} \right.$$

1) Nach dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie ist für beliebige ν und μ : $e^{(\nu,\mu)} = e^{(\mu,\nu)}$.

9. Bei *isotropen Medien* ist es nützlich, die Abkürzungen:

$$x^{(v)} = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)}, \quad e^{(v)} = e^{(1,1)} - \frac{2}{3} e^{(4,4)},$$

$$\psi^{(v)}(y) = \psi^{(1,1)} y - \frac{2}{3} \psi^{(4,4)}(y)$$

zu verwenden. Die Formeln (7) und (8) ergeben dann für $v = 1, 2, 3$:

$$(12a) \quad \left\{ \begin{aligned} f_T^{(v)} - [f^{(v)}]_T &= f_T^{(v)} = - \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(4,4)}(T-t) d(2x^{(v)} - \frac{2}{3}x^{(v)}) \\ &\quad - \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(v)}(T-t) dx^{(v)} \end{aligned} \right.$$

$$(13a) \quad [f^{(v)}] = -e^{(v,0)} - e^{(4,4)}(2x^{(v)} - \frac{2}{3}x^{(v)}) - e^{(v)}x^{(v)}$$

und für $v = 4, 5, 6$:

$$(12b) \quad f_T^{(v)} - [f^{(v)}]_T = f_T^{(v)} = - \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(4,4)}(T-t) dx^{(4)}$$

$$(13b) \quad [f^{(v)}] = -e^{(v,0)} - e^{(4,4)}x^{(4)}.$$

10–12. L. Boltzmann's Theorie¹⁾ der elastischen Nachwirkung und einige sich anschliessende Sätze.

10. L. Boltzmann beschränkt sich auf *isotrope Medien*. Auf den allgemeinen Fall eines beliebig beschaffenen Mediums übertragen und bei Verwendung unserer Nomenclatur lauten seine charakteristischen Hypothesen: Ohne die elastische Nachwirkung wäre, wie die gewöhnliche Elasticitätstheorie verlangt:

$$f_T^{(v)} = -E^{(v,0)} - \sum_1^6 E^{(v,\mu)} x_T^{(\mu)}.$$

Infolge der elastischen Nachwirkung erleidet $f_T^{(v)}$ die „Kraftverminderung“

$$- \psi^{(v,\mu)}(T-t) x_t^{(\mu)} dt,$$

1) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (2) 70. p. 275. 1874; Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 624. 1876.

wenn zur Zeit t während des Zeittheilchens dt der Parameter $x^{(\mu)}$ den von 0 verschiedenen Werth $x_t^{(\mu)}$ besass. Die Kraftverminderung ist also proportional mit dt , mit $x^{(\mu)}$ und mit einer Function, nämlich $\Psi^{(\nu, \mu)}(T-t)$, der inzwischen verflossenen Zeit $T-t$. Die in verschiedenen Zeitelementen dt erregten Kraftverminderungen superponiren sich, sodass die Gleichung gilt:

$$f_T^{(\nu)} = -E^{(\nu, 0)} - \sum_1^6 E^{(\nu, \mu)} x_T^{(\mu)} + \sum_1^6 \int_{-\infty}^T \Psi^{(\nu, \mu)}(T-t) x_t^{(\mu)} dt.$$

11. Eine Gleichung von genau derselben Gestalt lieferte unsere Theorie in (9) (Artikel 8). Zwischen beiden besteht jedoch insofern ein Unterschied, als unsere Begründung verlangt, dass die Functionen $\Psi^{(\nu, \mu)}(y)$ aus einer Summe von Gliedern der Form $\alpha \varepsilon e^{-\alpha t}$ bestehen:

$$\Psi^{(\nu, \mu)}(y) = \sum_n \alpha^{(n)} \varepsilon^{(n, \nu, \mu)} e^{-\alpha^{(n)} y},$$

während die L. Boltzmann'sche Begründung eine derartige Bedingung nicht stellt.

Aus einigen Beobachtungen schloss L. Boltzmann für nicht zu grosse und nicht zu kleine y auf die Formel

$$\Psi^{(\nu, \mu)}(y) = \frac{\text{const.}}{y},$$

sodass

$$\psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \text{const.} \log \text{nat } \frac{y}{\eta}$$

wäre. Wir werden später zu demselben Resultat gelangen, zugleich aber erkennen, dass bei den Experimenten nur ausnahmsweise das zugehörige Intervall von y innegehalten wird (vgl. Art. 23 und 24).

12. Von unserem Standpunkte aus gelangt man zu den Sätzen, welche L. Boltzmann als Hypothesen benutzt, durch den Versuch, das mathematische Endresultat der Theorie ohne Rücksicht auf die Ableitung recht anschaulich auszusprechen. Dabei können auch eine ganze Reihe anderer Wege eingeschlagen werden. So knüpft sich, um nur ein Beispiel anzuführen, an die Formel (7):

$$\mathfrak{f}_T^{(\nu)} = - \sum_{\mu=1}^6 \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(\nu, \mu)}(T-t) dx^{(\mu)}$$

der Satz: Erleidet in einem die Zeit t umschliessenden Zeitelement der Parameter $x^{(\mu)}$ die Aenderung $dx^{(\mu)}$, so entspringt hieraus für die spätere Zeit T eine Vergrösserung der Druckcomponente $f^{(\nu)}$ gegenüber dem katastatischen Werth um

$$d\mathfrak{f}_T^{(\nu)} = - \psi^{(\nu, \mu)}(T-t) dx^{(\mu)},$$

sie ist also proportional der Aenderung $dx^{(\mu)}$ und einer Function, nämlich $\psi^{(\nu, \mu)}(T-t)$, der Zwischenzeit $T-t$. Der gesammte epibolische Druck $\mathfrak{f}_T^{(\nu)}$ entsteht durch Summation aller so erregten Elemente $d\mathfrak{f}_T^{(\nu)}$.

13–15. Einige specielle Experimente.

13. Als Vorbereitung für das Folgende wollen wir zunächst unsere Theorie, soweit sie bisher entwickelt wurde, auf einige specielle Experimente anwenden. Wir nehmen dabei an, dass die Kräfte infolge der Trägheit der Materie des elastischen Körpers nicht merklich ins Spiel treten, und dass aus einer Form und einem Kraftsystem alle übrigen Formen und Kraftsysteme, welche während der Experimente vorkommen, durch Deformationen derselben Art nur verschiedener Intensität, resp. durch Superpositionen von Kraftsystemen derselben Art nur verschiedener Intensität hervorgehen. Form und Kraftsystem können dann durch je eine einzige Variable bestimmt werden; wir wählen x und f und setzen fest, dass x der Intensität der Deformation und f der Intensität des zu superponirenden Kraftsystemes proportional sein soll. Zeichnen wir die zur ausgewählten Form und zum ausgewählten Kraftsystem gehörigen Grössen durch das Sternchen * aus, so muss für ein beliebiges Volumenelement und für beliebige Werthe von μ und ν $x^{(\mu)} - x_*^{(\mu)}$ proportional mit x und $f^{(\nu)} - f_*^{(\nu)}$ proportional mit f sein. Hieraus folgt unmittelbar, dass unsere Theorie die Gleichungen:

$$(14) \quad f_T - [f]_T = \mathfrak{f}_T = - \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi(T-t) dx,$$

$$(15) \quad [f] = -e^{(0)} - ex$$

ergibt, wobei e^0 , e Constanten sind, und $\psi(y)$ sich linear aus den $\psi^{(v, u)}(y)$ zusammensetzt.

14. Das Obige findet z. B. Anwendung auf die Torsion eines Kreiscylinders aus homogenem Material, welches in Bezug auf die Axe symmetrisch beschaffen ist. Nennen wir L die Länge, R den Radius, ϑ den Torsionswinkel, m das Torsionsmoment und wählen wir die a -Richtung senkrecht zur Axe, so ergibt sich:

$$(16) \quad m_T - [m]_T = m_T = -J \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(4, 4)}(T-t) d\vartheta,$$

$$(17) \quad [m] = -J e^{(4, 4)} \vartheta,$$

wobei: $J = \pi R^4/2 L$. — Die Formeln gelten auch, wenn der Radius beim Fortschreiten in der Längsrichtung des elastischen Körpers langsam variirt, nur tritt dann ein complicirterer Factor an Stelle von $\pi R^4/2 L$.

Ein anderes Beispiel liefert der Fall der Längsänderungen eines cylindrischen Körpers aus homogenem Material, wenn von den etwaigen Veränderungen des Verhältnisses der Quervertraction zur Längsdilatation infolge der elastischen Nachwirkung abgesehen werden kann, also der Fall, den wir zur Einführung in die Theorie benutzten.

15. Wird während des Experimentes von der Zeit t_1 bis zur Zeit t_2 die Form, also x , oder das Kraftsystem, also f , constant erhalten, so soll das symbolisch durch $O(t_1, t_2)$ oder $A(t_1, t_2)$ dargestellt werden. A_0 weist insbesondere auf $f=0$ hin.

Für ein *Experiment nach Schema* $O'(-\infty, o) O(o, T)$ ergibt sich unmittelbar:

$$(18) \quad f_T - [f] = \dot{f}_T = (x' - x) \psi(T),$$

ebenso für ein *Experiment nach Schema*

$$O(-\infty, -T) O'(-T, o) O(o, T):$$

$$(19) \quad f_T - [f] = \dot{f}_T = (x' - x) \{\psi(T) - \psi(T+T)\}.$$

Complicirter ist die Rechnung bei Experimenten, in welchen das Kraftsystem zeitweilig constant erhalten wird.¹⁾ Wir beschränken uns auf die *Behandlung des Falles*

$$A_0(-\infty, -T) A'(-T, 0) A_0(0, T).$$

Für positive Zeiten ist $f = 0$, also: $-[f] = f$; hieraus folgt:

$$e x_T = - \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi(T-t) dx$$

zur Bestimmung von x_T als Function von T . Um diese Aufgabe zu erleichtern, setze man zur Abkürzung:

$$\bar{\psi}(y) = \frac{\psi(y)}{e + \psi(y)},$$

wobei \bar{y} ein passend gewähltes Zeitintervall ist (meist wohl 1); dann ergibt sich nach einigen Umformungen:

$$(20) \quad x_T = x' \{ \bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T+T) \} + x_T \{ \bar{\psi}(\bar{y}) - \bar{\psi}(T) \} - \int_{t=0}^{t=T} \{ \bar{\psi}(T-t) - \bar{\psi}(T) \} dx.$$

In dieser Gleichung können die beiden letzten Glieder der rechten Seite gewöhnlich als Correctionen behandelt werden. Vernachlässigt man sie, so entsteht die einfache Beziehung:

$$x_T = x' \{ \bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T+T) \},$$

oder:

$$x_T = \frac{x'}{e + \psi(\bar{y})} \{ \psi(T) - \psi(T+T) \}.$$

16–21. Bau der Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$; erster einfacher Ansatz.

16. Um ein klares Bild von der Bedeutung der Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ zu erhalten, denke man sich ein Volumenelement zunächst in Ruhe und Katastase; zur Zeit $t = 0$ werde $x^{(\mu)}$ schnell aus dem bisherigen Werthe $x_1^{(\mu)}$ in $x_2^{(\mu)}$ übergeführt; weiterhin bleibe die Form unverändert. Wir erhalten:

$$f_T^{(\nu)} = \sum f_T^{(\mu, \nu)} = (x_1^{(\mu)} - x_2^{(\mu)}) \psi^{(\nu, \mu)}(T).$$

1) J. J. Thomson behandelt insbesondere derartige Fälle; seine Formeln (146), (147), (148), (149) sind aber ungenau, was nicht hervor-
gehoben wird.

Da:

$$\psi^{(\nu, \mu)}(y) = \sum_1^N \varepsilon^{(n, \nu, \mu)} e^{-\frac{y}{\varepsilon^{(n)}}},$$

so folgt, dass

$$(x_1^{(\mu)} - x_2^{(\pi)}) \varepsilon^{(n, \nu, \mu)}$$

diejenige von den durch die Deformation erregten epibolischen Theilcomponenten $\varepsilon^{(n, \nu)}$ bedeutet, zu welcher die Relaxationszeit $\rho^{(n)}$ gehört; im weiteren Verlaufe der Zeit nimmt sie ab wie $e^{-T/\rho^{(n)}}$.

17. Das theoretische Interesse an der elastischen Nachwirkung wird sehr durch die Eigenartigkeit des Baues der Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ erhöht. Bemerkenswerth ist: die Grösse der vorkommenden Relaxationszeiten, welche nach Minuten, Stunden, Tagen, Monaten und selbst Jahren zählen kann, das gleichzeitige Auftreten von Gliedern mit ausserordentlich weit verschiedenen Relaxationszeiten und die charakteristische Anordnung der Glieder mit verschiedenen Relaxationszeiten.

Wir wollen diese Verhältnisse nun näher untersuchen.

18. Um der Anschauung zu Hülfe zu kommen, sind in den Figuren 1—5 einige einfach gebaute Functionen:

$$\psi(y) = \sum_1^N \varepsilon^{(n)} e^{-\frac{y}{\varepsilon^{(n)}}}$$

graphisch dargestellt worden

in Fig. 1: $\psi(y) = \psi(o) \cdot e^{-\frac{y}{r}}$

in Fig. 2: $\psi(y) = \psi(o) \left\{ \frac{1}{2} e^{-\frac{10y}{r}} + \frac{1}{2} e^{-\frac{y}{10r}} \right\},$

in Fig. 3: $\psi(y) = \psi(o) \left\{ \frac{1}{16} e^{-\frac{10y}{r}} + \frac{1}{4} e^{-\frac{\sqrt{10}y}{r}} + \frac{3}{8} e^{-\frac{y}{r}} \right. \\ \left. + \frac{1}{4} e^{-\frac{y}{10r}} + \frac{1}{16} e^{-\frac{y}{100r}} \right\},$

in Fig. 4: $\psi(y) = \psi(o) \left\{ \frac{1}{16} e^{-\frac{100y}{r}} + \frac{1}{4} e^{-\frac{10y}{r}} + \frac{3}{8} e^{-\frac{y}{r}} \right. \\ \left. + \frac{1}{4} e^{-\frac{y}{10r}} + \frac{1}{16} e^{-\frac{y}{1000r}} \right\},$

in Fig. 5: $\psi(y) = \psi(o) \left\{ \frac{1}{16} e^{-\frac{10000y}{r}} + \frac{1}{4} e^{-\frac{100y}{r}} + \frac{3}{8} e^{-\frac{y}{r}} \right. \\ \left. + \frac{1}{4} e^{-\frac{y}{100r}} + \frac{1}{16} e^{-\frac{y}{10000r}} \right\}.$

Als Abscisse diene $\log y$. Man sieht leicht, dass dann die Curve ψ sich ohne Gestaltsveränderung in der Richtung der Abscissenaxe verschiebt, wenn sämtliche Relaxationszeiten in demselben Verhältniss wachsen oder abnehmen, und zwar um das Stück $\log k$, wenn die Relaxationszeiten den k -fachen Werth erhalten. In den Zeichnungen wurde $r = 1$ gesetzt; hat r einen beliebigen anderen Werth, so erscheinen die Curven so verschoben, dass der Curvenpunkt, welcher in der Zeichnung die Abscisse $\log 1$ hat, die Abscisse $\log r$ erhält.

Die mathematische Zusammensetzung der Curvengleichungen ist durch starke, der Ordinatenaxe parallele Striche angedeutet. Zu jedem Gliede $\varepsilon e^{-(y/\varrho)}$ gehört ein Strich, dessen Abscisse den Logarithmus der Relaxationszeit ϱ , und dessen Länge den Factor ε angibt.

Bei der gewählten Darstellungsweise muss jede Curve:

$$\psi = \psi(y) = \sum_{n=1}^N \varepsilon^{(n)} e^{-\frac{y}{\varrho^{(n)}}}$$

mindestens einen Wendepunkt haben, denn für verschwindende y schmiegt sie sich asymptotisch an die Linie $\psi = \psi(0)$ und für unendlich wachsende y an die Linie $\psi = 0$, d. h. an die Abscissenaxe. Die Anzahl der Wendepunkte beträgt höchstens $2N - 1$. Bei den Curven 1, 2 und 5 wird diese Maximalzahl erreicht (1, 3 und 9), bei den Curven 3 und 4 nicht.

Je grösser das Intervall ist, über welches sich die Logarithmen der Relaxationszeiten vertheilen, um so mehr in die Breite gezogen erscheint die Curve; das zeigen die Figuren 1, 3, 4, 5 recht deutlich.

(Fortsetzung folgt.)

11. Ueber die electrische Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen; von R. J. Holland.

Die electrische Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen ist wiederholt zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden: die verschiedenen Experimentatoren sind indessen auf ihre Beobachtungen hin zu Schlussfolgerungen gelangt, die nicht sonderlich mit einander harmoniren.

Hr. Prof. E. Wiedemann¹⁾ bestimmte die electrische Leitfähigkeit einer Kupferchloridlösung von 15 Theilen $\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ auf 100 Theile Wasser für die Temperaturen von 5° bis 90° C. ; ebenso wurden vergleichende Messungen an einer Chlornatriumlösung für das gleiche Temperaturintervall ausgeführt. Er fand, dass die Leitfähigkeit der NaCl -Lösung mit steigender Temperatur rascher zunimmt, diese Zunahme bei der Kupferchloridlösung aber bis 60° C. annähernd constant bleibt und darüber hinaus rasch zurückgeht. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Salze wurde als von der hydratischen Natur des Kupferchlorids bedingt erachtet, während das rasche Sinken der Leitfähigkeitszunahme um 60° herum und der gleichzeitige Farbwechsel der Lösung auf die Bildung eines neuen Hydrates zurückgeführt wurde.

Später bestimmte Hr. Trötsch²⁾ die Leitfähigkeiten einer Reihe von CuCl_2 -Lösungen zur Beantwortung der Frage, ob das Krystallwasser irgend welchen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausübe oder nicht. Die Prüfung einer grossen Anzahl Electrolyten führte ihn zu dem Schlusse, dass dies der Fall wäre und zwar gerade bei den hydratischen Salzen, wie das continuirliche Kleinerwerden ihrer Temperaturcoefficienten bei Temperaturen über den Punkt hinaus, wo das Krystallwasser verjagt zu werden beginnt, bezeuge. Diese Schlussfolgerung wurde besonders auf den bei dem CuCl_2 auftretenden Farbwechsel, der als unzweifelhaft auf Wasserverlust oder Bildung niedrigerer Hydrate beruhend angesehen wurde, gestützt.

1) E. Wiedemann, Rep. Br. Ass. 1887. p. 243.

2) J. Trötsch, Wied. Ann. 41. p. 259. 1890.

Vor noch kürzerer Zeit wurde der Gegenstand von Hrn. Isaachsen¹⁾ aufgenommen. Er fand, dass sich die Leitfähigkeit einer Lösung von Kupferchlorid mit 13,1 Proc. CuCl_2 + $2\text{H}_2\text{O}$ (10,33 Proc. CuCl_2) Gehalt durch die folgende Formel darstellen lasse:

$$l_t = l_{20} [1 + 0,01841 (t - 20) - 0,0000405 (t - 20)^2];$$

weiter, dass die Leitfähigkeitscurve keine ausgesprochene Unregelmässigkeit aufweise, die auf einen Wechsel im Hydratationszustande des Salzes deute, oder den beobachteten Farbwechsel erklärlich mache.

Hrn. Isaachsen sind dabei die Resultate des Hrn. Trötsch entgangen. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath G. Wiedemann machte ich mich deshalb von Neuem an die Bestimmung der Leitfähigkeit einer Reihe von CuCl_2 -Lösungen von nahezu demselben Concentrationsgrade wie die des Hrn. Trötsch.

1. Herstellung der Lösungen.

Das benutzte Kupferchlorid war als chemisch rein von Kahlbaum bezogen; es wurde durch wiederholte (dreimalige) Umkrystallisirung gereinigt; von der so gewonnenen Substanz wurde eine hinreichend concentrirte Lösung bereitet. Diese Lösung wurde dann auf ungefähr 90°C . erhitzt, um die gelöste Luft zu verjagen, und wiederholt heiss filtrirt, um den geringen Niederschlag zu beseitigen, der sich in concentrirten Lösungen beim Erhitzen oder beim Stehen bildet; auf diese Weise wurde eine concentrirte Lösung erhalten, die vollkommen klar blieb.

Die Menge von gelöstem anhydrischen Salze wurde nach der von Classen angegebenen ausgezeichneten galvanischen Methode bestimmt. Das Mittel aus vier Bestimmungen ergab 36,51 Proc. wasserfreien Salzes in Lösung; eine gewöhnliche Gewichtsanalyse auf nassem Wege, die ich meinem Freunde, dem Chemiker Hrn. Evans verdanke, ergab 36,23 Proc. Anhydrid. Das pyknometrisch bestimmte specifische Gewicht der obigen Lösung war bei $18^\circ = 1,4328$. Aus dieser ursprünglichen Stammlösung wurden die anderen Lösungen hergestellt, indem ein gegebenes Gewicht von ihr bis zu dem erforder-

1) D. Isaachsen, Zeitschr. für phys. Chem. 8. p. 145. 1891.

lichen Gewicht verdünnt wurde. Die specifischen Gewichte wurden bei 18° C. bestimmt und auf das von Wasser bei 4° C. als Einheit bezogen.

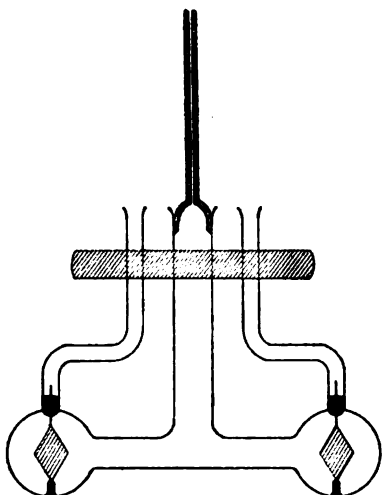
2. Widerstandsbestimmungen.

Die Widerstandsmessungen wurden mittels Wheatstone'scher Brücke und Telephon ausgeführt; jeder Widerstand wurde zweimal, mitunter viermal gemessen. Das Widerstandsgefäß war von J. O. R. Goetze, Leipzig, geliefert. Die Electroden besaßen $2\frac{1}{4}$ qcm Oberfläche und standen 10 cm von einander ab; sie wurden mittels eines in die Gefäßwände eingeschmolzenen Glasstäbchens in ihrer Lage festgehalten. Das Gefäß war mit einem wohleingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen, der mit einem langen Capillarrohr versehen war, um einen Concentrationswechsel der Lösung durch Verdunstung oder sonstwie zuvorkommen. ¹⁾ Zwei Normallösungen wurden hergestellt, um die Capacität des Gefäßes zu bestimmen, eine 26,4 proc. NaCl-Lösung vom specifischen Gewicht 1,2000 bei 18° C. und eine 17,3 proc. MgSO₄-Lösung vom specifischen Gewicht 1,1877 bei 18° C. Die Capacität des Gefäßes wurde nach der Formel $k = \lambda w$ berechnet, in der λ die Leitfähigkeit der Lösung, wie von Kohlrausch angegeben, bezeichnet und w den gemessenen Widerstand (bei 18° C.) von NaCl-Lösung

$$k = \lambda w = 2015 \times 10^{-8} \times 41,77 = 0,0008417$$

von MgSO₄-Lösung

$$k = \lambda w = 456 \times 10^{-8} \times 182,89 = 0,0008340;$$



1) Die nebenstehende Skizze veranschaulicht die Gestalt des Gefäßes.

das Mittel aus beiden Werthen, also $k = 0,00083785$ wurde endgültig zur Berechnung verworther. — Die Widerstandsmessungen wurden für die Temperaturen von 10—90° sowohl aufsteigend wie absteigend von 10 zu 10° ausgeführt; mittels eines Thermostaten, der die Flamme des Bunsenbrenners passend regulirte, wurde die Temperatur genügend constant erhalten; das benutzte Thermometer war sorgfältig calibrirt und nach 0,1° C. graduirt; die Ablesungen wurden auf 0,1° C. genau vorgenommen. Nur bei Lösung I differirte die Leitfähigkeit für steigende und fallende Temperatur und auch da nur ganz wenig.

3. Das beobachtete Leitungsvermögen.

Die folgende Tabelle enthält die für die fünf CuCl_2 -Lösungen erhaltenen Resultate und für die directe Vergleichung die von Hrn. Trötsch erlangten. p bezeichnet die in der gegebenen Lösung vorhandenen Procente des wasserfreien Salzes; s_{18° das specifische Gewicht; $\lambda \cdot 10^8$ die Leitfähigkeit bei der gegebenen Temperatur und $\Delta\lambda/\lambda_{18^\circ}$ den Temperaturcoefficienten. Die Leitfähigkeiten der von Hrn. Trötsch geprüften Lösungen sind aus den gegebenen Widerständen und der Capacität seines Gefässes (0,002243) berechnet. In derselben Tabelle sind die für die 17,3 proc. MgSO_4 -Lösung erlangten Werthe und ebenso die für eine annähernd 26,4 proc. NaCl -Lösung gegeben.

Holland I. Lösung $p = 36,51\%$ $s_{18^\circ} = 1,4328$			Trötsch I. Lösung $p = 35,2\%$ $s = 1,4518$			Holland II. Lösung $p = 29,24\%$ $s_{18^\circ} = 1,3276$			Trötsch II. Lösung $p = 28,70\%$ $s = 1,3443$		
Temp.	$\lambda = \frac{k}{w}$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{18^\circ}}$		$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{18^\circ}}$		$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	
10°	561,7	0,0234	526,5	0,0242		725,8	0,0205		697,4	0,0210	
18°	691,3		653,0			868,2			838,0		
20°	724,3		669,0			905,7			875,0		
30°	896,9	0,0252	858,9	0,0270		1091,2	0,0212		1061,2	0,0227	
40°	1075,4		1041,5			1273,7			1256,0		
50°	1256,9		1223,8			1455,1			1436,9		
60°	1427,5	0,0252	1399,3	0,0270		1630,5	0,0204		1617,0	0,0221	
70°	1596,8		1569,5			1791,0			1775,7		
80°	1756,8		1730,5			1937,6			1924,9		
90°	1905,5	0,0244	—	—		2066,2	0,0192		—	—	

Holland III. Lösung $p = 19,78\%$ $s_{18^\circ} = 1,2057$			Trötsch III. Lösung $p = 18,2\%$ $s = 1,1985$		Holland IV. Lösung $p = 10,3\%$ $s_{18^\circ} = 1,0996$		Trötsch IV. Lösung $p = 9\%$ $s = 1,0828$	
Temp.	$\lambda = \frac{k}{w}$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$
10°	814,7		816,5		628,7		569,5	
18°	957,0	0,0186	958,0	0,0185	741,6	0,0190	669,0	0,0186
20°	994,2	0,0192	998,0	0,0195	770,5	0,0192	698,3	0,0209
30°	1177,2	0,0188	1181,8	0,0194	912,0	0,0190	830,9	0,0200
40°	1353,1	0,0186	1367,7	0,0188	1052,1	0,0187	962,8	0,0196
50°	1525,8	0,0180	1533,1	0,0183	1186,0	0,0181	1087,9	0,0191
60°	1682,4	0,0174	1695,2	0,0175	1305,4	0,0174	1207,3	0,0184
70°	1824,2	0,0167	1832,2	0,0168	1414,3	0,0168	1308,8	0,0176
80°	1948,0	0,0159	1956,8		1515,6	0,0160	1400,1	
90°	2055,5		—		1597,7		—	

Holland V. Lösung $p = 1,40\%$ $s_{18^\circ} = 1,0111$			Trötsch V. Lösung $p = 1,35\%$ $s = 1,0123$		MgSO ₄ -Lösung $p = 17,3\%$		NaCl-Lösung $p = 26,4\%$	
Temp.	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$	$\lambda \cdot 10^8$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{18^\circ}}$
10°	124,8	0,0209	146,8	0,0201	369,2	0,0240	1688,6	0,0221
18°	149,9		175,0		457,1		1990,1	
20°	156,6	0,0221	183,8	0,0221	480,0	0,0260	2083,1	0,0229
30°	189,7	0,0224	221,5	0,0230	599,8	0,0265	2548,9	0,0242
40°	223,6	0,0228	263,6	0,0230	723,5	0,0266	3051,1	0,0248
50°	259,5	0,0228	303,9	0,0228	845,8	0,0264	3568,3	0,0251
60°	293,6	0,0225	342,3	0,0221	964,9	0,0260	4087,0	0,0254
70°	325,2	0,0222	376,4	0,0216	1075,0	0,0253	4616,2	0,0256
80°	356,4	0,0217	409,5		1175,4		5146,4	
90°	383,7		—		—		—	

Aus der vorstehenden Tabelle geht hervor, dass die Resultate der beiden Untersuchungen im allgemeinen sehr gut übereinstimmen. Einem merklichen Unterschiede begegnet man nur in den beobachteten specifischen Gewichten der entsprechenden concentrirten Lösungen; die Dichten meiner Lösungen sind kleiner als die des Hrn. Trötsch, die entsprechenden Concentrationen dagegen grösser. — Worauf diese Differenz beruhe, ist nicht recht ersichtlich, insofern sowohl die Dichte- wie die Concentrationsbestimmungen von mir wiederholt ausgeführt wurden und die verschiedenen Bestimmungen von einander nur sehr wenig abwichen. Die Leitfähigkeiten

beider Lösungsreihen deuten beim Vergleiche darauf hin, dass die Concentration von Hrn. Trötsch's Lösungen für die gegebenen Dichten zu niedrig ausfallen.

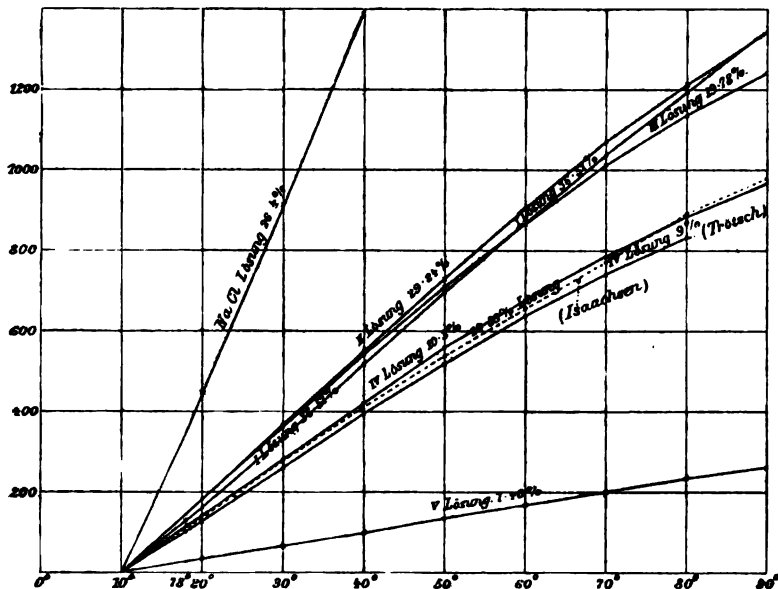
Ein Vergleich der Resultate für ähnliche Lösungen zeigt, dass die Leitfähigkeitswerthe sowohl wie die Temperaturcoefficienten einander nahezu parallel laufen. Für einige Lösungen des Hrn. Trötsch zeigen die Leitfähigkeit sowohl wie der Temperaturcoefficient mit steigender Temperatur den etwas stärkeren Wechsel, und daher liegen seine Leitfähigkeitscurven für diese Lösungen ein wenig mehr concav gegen die Abscissenaxe hin als die meinigen. — Der Temperaturcoefficient der CuCl_2 -Lösungen erreicht bei ungefähr 40°C. ein Maximum, während er von da ab rasch sinkt. Die MgSO_4 -Lösung verhält sich nach Hrn. Trötsch's sowohl wie nach meinen Beobachtungen ähnlich wie die CuCl_2 -Lösungen, obwohl hier der Temperaturcoefficient sein Maximum erst bei ungefähr 60°C. erreicht. Wie andere Beobachter wiederholt für NaCl festgestellt haben, beschleunigt sich bei ihm die Zunahme der Leitfähigkeit und des Temperaturcoefficienten mit steigender Temperatur und es liegt dementsprechend die Leitfähigkeitscurve convex gegen die Abscissenaxe.

4. Graphische Darstellung der Leitfähigkeiten (vgl. Tafel).

Die beifolgende Curventafel gibt die beobachteten Leitfähigkeiten in graphischer Darstellung. Die Leitfähigkeit jeder Lösung bei 10°C. ist gleich Null gesetzt, sodass alle Curven den gleichen Ausgangspunkt haben; dadurch wird die relative Lage der Curven gegen einander gegen die Abscissenaxe deutlicher und infolgedessen auch die Wirkung der Temperatur auf die Leitfähigkeit durch den Krümmungsgrad der betreffenden Curven. Lösung III besitzt die grösste Leitfähigkeit; die Wirkung der Temperatur auf ihre Leitfähigkeit wechselt mehr als für die übrigen Lösungen, und entsprechend liegt die Curve mehr concav gegen die Abscissenaxe hin. Bei den concentrirteren Lösungen verringert sich die Leitfähigkeit und der Wechsel in der Wirkung der Temperatur darauf mit steigender Concentration; dementsprechend ist die Curve für Lösung II minder gekrümmt als die für Lösung III und die Curve für Lösung I minder gekrümmt als für die Lösung II. — Bei den verdünnteren Lösungen ist der Wechsel ähnlich; die Leitfähigkeit

und der Wechsel in der Wirkung der Temperatur darauf verringert sich mit steigender Verdünnung. Die Curve für Lösung IV ist minder gekrümmt als die für Lösung III, während die Curve für Lösung V nahezu eine gerade Linie wird.

Aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, dass die Curven aller Lösungen, die einen geringeren Concentrationsgrad besitzen, als den der maximalen Leitfähigkeit, der Abscissenaxe näher liegen und mit abnehmender Concentration auch weniger concav gegen dieselbe werden; oder es würde im



Sinne der von Isaachsen gegebenen Interpolationsformel der negative Temperaturcoefficient im Maximum sein für die Lösung, die die maximale Leitfähigkeit besäße, und von diesem Punkte ab mit steigender Verdünnung beständig sinken, bis er Null geworden wäre, vielleicht sogar positiv. (Der positive Coefficient würde natürlich sich auch ändern.) — Die Lage der Curven für concentrirtere Lösungen als die der maximalen Leitfähigkeit wechselt mit dem Concentrationsgrade, aber nicht überall gleichmässig; bis zu einer gewissen Concentration liegen sie über der Curve der maximalen Leitfähigkeit und werden immer weniger concav gegen die Abscissen-

axe, während für noch stärkere Concentrationen (wie für Lösung I bemerkt) die Curven unregelmässig werden, insofern der untere Theil der Curve für Temperaturen bis hinauf zu 40° oder 50° leicht convex gegen die Abscissenaxe hin liegt, während der Theil für die höheren Temperaturen leicht concav gegen sie liegt; oder, um wieder die Interpolationsformel zu brauchen: es würde mit steigender Concentration der positive Coefficient zu wachsen fortfahren, wohingegen der negative sinken würde.

Die Curven für die Lösungen des Hrn. Trötsch I, II und III coincidiren nahezu mit den meinigen und sind deshalb nicht besonders gegeben. Die Curve für seine Lösung IV (9 Proc.) ist sehr concaver gegen die Abscissenaxe, als die für meine Lösung IV (10,3 Proc.). Dies harmonirt mit dem Verhalten der anderen Lösungen nicht. Die punctirte Curve ist von den Leitfähigkeiten entworfen, die mittels Isaachen's Interpolationsformel (zwischen 20° und 74°) aus der beobachteten Leitfähigkeit meiner Lösung IV bei 20° C. (770,5) berechnet sind. Die Concentration seiner Lösung wich nur sehr wenig (um 0,03 Proc.) von der meinigen ab. Seine Curve ist viel weniger concav gegen die Abscissenaxe, als die meine; diese Differenz rührt schwerlich von einem Beobachtungsfehler her, da beide Curven gleichartig verlaufen, nur das meine stärker gekrümmt ist, als seine.

In der folgenden Tabelle sind die berechneten Leitfähigkeiten gegeben, aus denen die Curve entworfen ist, und zum Vergleich die für meine Lösung. Rechterhand sind die von Hrn. Prof. Wiedemann an einer 15proc. Lösung von $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (= 11,82 Proc. CuCl_2) beobachteten Leitfähigkeiten mit den von Hrn. Trötsch an seiner 9proc. Lösung und den von mir selbst an einer 10,3proc. Lösung beobachteten verglichen. Die Leitfähigkeiten der verschiedenen Lösungen sind auf die bei 10° C. als Einheit bezogen, da Hrn. Prof. Wiedemann's Resultate in dieser Gestalt vorliegen.

Die von Hrn. Prof. Wiedemann erhaltene Curve ist ein wenig concaver gegen die Abscissenaxe, als die meiner Lösung IV; gerade dies liess sich erwarten, da seine Lösung concentrirter war. Die Curve für Hrn. Trötsch's Lösung IV wurde bereits gegeben. Zufolge des Unterschiedes in der

Concentration der Lösungen und des raschen Wechsels in der Leitfähigkeit, den ein Wechsel in der Concentration bewirkt, konnten die Leitfähigkeitswerthe nicht anders als nicht identisch ausfallen. Sobald aber diese Differenz in der Stärke der Lösung im Auge behalten wird, lehrt der Vergleich, dass die Resultate sehr gut miteinander harmoniren.

Temperatur	IV. Lösung 10,3%		Holland 10,3%	Wiedemann 11,82%	Trötsch 9%
	$\lambda \cdot 10^8$	$l_p = l_{2,p} [\dots]$	l	l	l
10°	628,7	631,9	1,000	1,000	1,000
20°	770,5	(770,5)	1,225	1,230	1,226
30°	912,0	909,3	1,450	1,460	1,458
40°	1052,1	1041,4	1,673	1,687	1,690
50°	1186,0	1183,0	1,886	1,970	1,910
60°	1305,4	1285,9	2,078	2,135	2,119
70°	1414,3	1401,9	2,249	2,329	2,298
80°	1515,6	1521,8	2,410	2,495	2,458
90°	1597,7	1610,7	2,539	2,635	—

Obschon die für die Leitfähigkeit von CuCl_2 -Lösungen von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlenwerthe etwas voneinander abweichen, so hat sich doch bei allen bezüglich der Leitfähigkeit innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles das Gleiche ergeben, d. h. dass die Schnelligkeit der Zunahme der Leitfähigkeit sich über eine gewisse Temperatur hinaus rasch verlangsamt. Das Verhalten des CuCl_2 bezüglich der Leitfähigkeit zeigt sich damit dem von P. Sack¹⁾ beobachteten des Kupfersulfats (CuSO_4) und dem von Arrhenius²⁾ beobachteten der Phosphor- und Metaphosphorsäure (H_3PO_4 und HPO_3) analog.

Während für die letzten drei Substanzen die Temperatur, bei der der Temperaturcoefficient wirklich negativ wird, experimentell bestimmt wurde, liegt der für CuCl_2 und die übrigen von Hrn. Trötsch geprüften wasserhaltigen hydratischen Salze aller Wahrscheinlichkeit nach jenseits der Versuchsgrenzen. Der Fall von saurem Kaliumsulfat (HKSO_4), welcher von F. Kohlrausch³⁾ beobachtet worden war, kann

1) P. Sack, Wied. Ann. **43**. p. 212. 1891.

2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. Physik. Chem. **4**. p. 96. 1889.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 24. 1879.

hier nicht eingezogen werden, weil das Verhalten des Leitungsvermögens auf einer Zersetzung des sauren Salzes in freie Schwefelsäure und neutrales Salz (K_2SO_4) beruht. Die Leitfähigkeitscurven verlaufen offenbar regelmässig und zeigen so keine *plötzlichen* Wendepunkte, die direct darauf hinweisen, dass irgend ein *plötzlicher* molecularer Wechsel wie eine neue Hydratbildung in dem Salze vor sich gegangen sei. Dass die Verlangsamung im Tempo der Leitfähigkeitssteigerung auf einem *allmählichen*, schrittweisen Krystallwasserverlust beruht, ist hiernach möglich; indess glaube ich, dass es noch mehrerer Untersuchungen bedarf, um hierüber definitiv zu entscheiden.

Der Fall des wasserhaltigen Natriumsulfats spricht wegen seines Parallelismus zu den anderen wasserhaltigen Sulfaten gegen die Hydratationserklärung. Wenn man den Leitfähigkeitswechsel der anderen Sulfate in der Hauptsache auf Wasserverlust beruhen lässt, dann sollte die Leitfähigkeit des Natriumsulfats bei $34^\circ C$. einen etwas schroffen Wechsel zeigen, was sie nicht thut. Es ist natürlich möglich, dass diese durch den Wasserverlust bewirkte Verringerung durch irgend einen Vorgang in der Lösung aufgewogen wird, der die gedachte Eigenthümlichkeit nicht sichtbar werden lässt. Dagegen schiene der Farbwechsel, der in $CuCl_2$ - und $CoCl_2$ -Lösungen beim Erhitzen auftritt, nach Analogie desjenigen, den diese Salze im krystallisirten Zustande durch theilweisen oder gänzlichen Verlust ihres Krystallwassers zeigen, auf Krystallwasserverlust zu beruhen. Mindestens scheint hier ein Zusammenhang zwischen Farb- und Leitfähigkeitswechsel und also auch zwischen Krystallwassergehalt und Leitfähigkeit zu bestehen. Andererseits wiederum muss erst die Ausnahme, die Kobaltbromid macht, wie sie Isaachsen beobachtete, ihre Erklärung finden, ehe dieser Zusammenhang als wirklich erwiesen betrachtet werden kann. Der Anzahl der beobachteten Fälle nach zu urtheilen, ist es wahrscheinlich, dass diese Eigenthümlichkeit in der Leitfähigkeit gewisser Salze keine so sehr ausnahmsweise ist (wenigstens nicht für bestimmte Concentrationsgrade). Ausgedehnte Forschungen über die Leitfähigkeit der Electrolyten bei höheren Temperaturen würden unzweifelhaft noch viele andere Fälle derart zu Tage fördern.

Ob man nun diese Eigenthümlichkeit mit der Annahme einer Hydratbildung oder mittels der Dissociationstheorie erkläre, die beobachteten Thatsachen bleiben davon ganz unberührt. Der Fall des CuSO_4 , den P. Sack, und der Phosphorsäure und Metaphosphorsäure, den Arrhenius beobachtete, sprechen sehr zu Gunsten der letzteren Theorie.

Gleichwohl fügt CuCl_2 , dem keine eigentliche Bestätigung hinzu, da die Temperatur seiner eventuellen Maximalleitfähigkeit bis jetzt jenseits der Versuchsgrenzen liegt. Wie Arrhenius gezeigt hat, lässt sich diese Temperatur annäherungsweise aus dem Temperaturcoefficienten einer 0,01 normalen äquivalenten Lösung von CuCl_2 bei 35° und aus den für eine der obigen Lösungen gewonnenen Daten, z. B. den für die 10,3proc. erhaltenen, berechnen. Der Temperaturcoefficient der 0,01 Normal- CuCl_2 -Lösung bei $21,5^\circ \text{C}$. ist $= 0,02362$ ($a_{21,5^\circ} = 0,02362$), danach kann a_{35° annähernd $= 0,0248$ gesetzt werden.

Berechnen wir den Werth von b_{35° aus den Leitfähigkeiten der Lösung IV bei 50° und bei 80° mittels der (von Sack gegebenen) Formel:

$$b_{35^\circ} = \frac{\log \lambda_{50^\circ} - \log \lambda_{80^\circ} + \log [1 + a(t_2 - 35^\circ)] - \log [1 + (t_1 - 35^\circ)]}{(t_2 - t_1) \log e},$$

so erhalten wir $b_{35^\circ} = 0,00627$. Setzen wir die Werthe a_{35} und b_{35} in die Formel:

$$(1 + a t) b = a,$$

oder in

$$T - t_{35} = t = \frac{a - b}{a b},$$

so erhalten wir $t = 118^\circ$, und somit ist T , die Temperatur, bei der die Leitfähigkeit ihr Maximum erreichen würde, $= 153^\circ$. Wäre a_{35} grösser genommen worden, z. B. $= 0,0253$, so wäre T (kleiner) $= 150^\circ$ und umgekehrt. Eine ähnliche für Lösung III ausgeführte Berechnung würde T etwas kleiner geben, und so wäre für diese Lösung die Temperatur der Maximalleitfähigkeit eine niedrigere.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrath Prof. Wiedemann,

auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, für die mir dabei gewährte Unterstützung meinen besten Dank zu sagen.

Ergebnisse.

Die allgemeinen Ergebnisse obiger Untersuchung sind folgende:

1. Alle untersuchten CuCl_2 -Lösungen zeigen eine regelmässige Verlangsamung der Zunahme der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen, und diese variirt mit der Concentration.
2. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt bei einer Concentration von ungefähr 18 Proc. Gehalt an wasserfreiem Salz.
3. Der Temperaturcoefficient variirt mit der Concentration und erreicht bei ungefähr 40°C . ein Maximum.
4. Wenn man den Unterschied in der Concentration im Auge behält, so stimmen die Beobachtungsergebnisse mit den von Hrn. Trötsch und Hrn. E. Wiedemann sehr gut überein. Ein Vergleich mit den von Hrn. Isaachsen für eine fast gleich concentrirte Lösung erhaltenen Resultaten zeigt eine minder befriedigende Uebereinstimmung.

Zum weiteren darf bemerkt werden: Im allgemeinen ist der Gang der Leitfähigkeit von allen Beobachtern derselbe gefunden worden. Die Beobachtungsergebnisse unterscheiden sich nur durch eine mehr oder minder starke Verlangsamung der Zunahme des Leitungsvermögens.

Das Verhalten von Na_2SO_4 und CoBr_2 spricht nicht für die Annahme von Krystallwasserverlust. Das Maximum der Leitfähigkeit einer 10,33 proc. CuCl_2 -Lösung liegt bei ungefähr 153°C .

12. *Die Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien nach der electrischen Lichttheorie;* *von R. Reiff.*

Die Theorie der Absorption und Dispersion, welche Hr. v. Helmholtz ¹⁾ für die electromagnetische Lichttheorie gegeben hat, muss auch auf die Ausbreitung des Lichtes in bewegten Medien sich anwenden lassen, da wir die Einwirkung der Bewegung vermittels der Gleichungen der Electrodynamik für bewegte Körper in Rechnung ziehen können. Zu untersuchen, ob man vermittels dieser Theorie zum Fresnel'schen Ausdruck für die Lichtgeschwindigkeit in bewegten Medien kommen kann, ist der Zweck der nachfolgenden Zeilen.

Im Folgenden werde ich den einfachsten Fall eines bewegten durchsichtigen Mediums annehmen und behalte mir vor, in einer späteren Arbeit auf die allgemeineren Fälle einzugehen.

Es soll eine ebene Welle sich in der Richtung der z -Axe eines rechtwinkligen Coordinatensystems fortpflanzen und der Körper selbst in der Richtung dieser Axe mit der (+ oder — genommenen) Geschwindigkeit γ fortgeführt werden; wir untersuchen die Frage, wie wird durch diese Bewegung die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes geändert?

Dabei müssen wir eine Festsetzung über die Eigenschaft des Aethers bei der Bewegung treffen. Es sind drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Der Aether bewegt sich zugleich mit der Materie, er haftet an derselben;
2. der Aether bleibt während der Fortführung der Materie in Ruhe;
3. ein Theil des Aethers wird mit der Materie fortgeführt, ein Theil bleibt in Ruhe.

Dieser letzte Fall umfasst die beiden ersten als Specialfälle und wir wollen daher diesen Fall als den allgemeinsten

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 48. p. 389. 1893.

der Rechnung zu Grunde legen und sehen, welchen Werth man dem Bruchtheile des mitgeführten Aethers geben muss, um als erste Annäherung die Fresnel'sche Formel zu erhalten, welche von Hrn. Fizeau und den Hrn. Michelson und Morley¹⁾ experimentell bestätigt wurde.

Sind wie bei Hrn. v. Helmholtz x, y, z die electricischen Momente der Molecule, α, β, γ die Geschwindigkeiten der Fortführung, so ist

$$\frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \alpha \sigma + \frac{\partial}{\partial y} (\beta \mathfrak{x} - \alpha \mathfrak{y}) + \frac{\partial}{\partial z} (\gamma \mathfrak{x} - \alpha \mathfrak{z}),$$

wo σ die Raumdichtigkeit der wahren Electricität der Molecul eist; wenn γ constant, $\alpha = 0, \beta = 0$ sind, wie im Folgenden, so folgt:

$$(1) \quad \frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \gamma \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial z}$$

und hieraus:

$$(2) \quad \frac{d^2 \mathfrak{x}}{dt^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t \partial z} + \gamma^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial z^2}.$$

Wenn nun bei der Bewegung des Körpers von der Volumeneinheit Aether nur der Theil δ (wo δ ein echter Bruch ist) mitgeführt ist, so gehen durch die Fläche $d\omega$ in der Zeiteinheit die Aethermengen $d\omega \cos(n, x) \cdot \alpha \delta$, $d\omega \cos(n, y) \cdot \beta \delta$, $d\omega \cos(n, z) \cdot \gamma \delta$ in der Richtung der x, y, z -Axen hindurch. Die Induction auf diesen Bruchtheil ist also dieselbe, als ob die ganze Menge des Aethers mit den Geschwindigkeiten $\alpha \delta, \beta \delta, \gamma \delta$ fortgeführt würde; und man hat darnach, wenn $\mathfrak{x}, \mathfrak{y}, \mathfrak{z}$ die electricischen Momente des Aethers bedeuten:

$$\frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \alpha \delta \cdot \sigma_1 + \delta \frac{\partial}{\partial y} (\beta \mathfrak{x} - \alpha \mathfrak{y}) + \delta \frac{\partial}{\partial z} (\gamma \mathfrak{x} - \alpha \mathfrak{z}),$$

und hieraus für $\alpha = 0, \beta = 0, \gamma = \text{const.}$:

$$(3) \quad \frac{d\mathfrak{x}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial t} + \gamma \delta \cdot \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial z}$$

und wie oben:

$$\frac{d^2 \mathfrak{x}}{dt^2} = \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t^2} + 2\gamma \delta \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial t \partial z} + \gamma^2 \delta^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{x}}{\partial z^2}$$

mit den entsprechenden Gleichungen für $\mathfrak{y}, \mathfrak{z}$.

1) Michelson u. Morley, Am. Journ of Sc. 31. p. 377. 1886.

Diese Werthe hat man in die Gleichungen für die electrischen Schwingungen einzusetzen und aus denselben den Werth der Fortpflanzungsgeschwindigkeit V des Lichtes zu berechnen. In erster Annäherung musste sich dann ergeben:

$$V = C - \gamma \left(1 - \frac{1}{n^2} \right),$$

wo C die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im unbewegten Medium, n der Brechungsindex des unbewegten Mediums ist.

Indem wir die Formeln des Hrn. v. Helmholtz benutzen, schreiben wir den Werth der electrischen Energie in etwas allgemeinerer Form:

$$(4) \quad \Psi_e = \iiint dx dy dz \left\{ \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\epsilon} - \eta \frac{xx + yy + zz}{\epsilon} + \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\vartheta} \right\}.$$

Die Formel geht in die v. Helmholtz'sche über für $\eta = 1$ (vgl. l. c. Gleichung (11b)).

Mit dieser Veränderung werden die Formeln (12)...(12f) l. c., wenn wir überdies statt der partiellen $\partial/\partial t$ die totalen d/dt setzen:

$$(5) \quad \frac{\ddot{x} - \eta \dot{x}}{\epsilon} = A \frac{dU}{dt}$$

$$(6) \quad A \frac{d\mathfrak{L}}{dt} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mathfrak{B} - \eta \dot{z}}{\epsilon} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mathfrak{Y} - \eta \dot{y}}{\epsilon} \right)$$

$$(7) \quad A \frac{d\ddot{x} + \ddot{x}}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mathfrak{M}}{\mu} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mathfrak{N}}{\mu} \right)$$

$$(8) \quad \ddot{x} \frac{1 + \eta}{\epsilon} = \dot{x} \frac{\epsilon + \vartheta \eta}{\epsilon \vartheta} + m_1 \frac{d^2 \dot{x}}{dt^2} + k_1 \frac{d\dot{x}}{dt}$$

$$(9) \quad a^2 = \frac{\epsilon + \vartheta \eta}{(1 + \eta) \vartheta}, \quad m = m_1 \frac{\epsilon}{1 + \eta}, \quad k = k_1 \frac{\epsilon}{1 + \eta}$$

$$(10) \quad \ddot{x} = a^2 \dot{x} + m \frac{d^2 \dot{x}}{dt^2} + k \frac{d\dot{x}}{dt}.$$

Um die Rechnung zu vereinfachen, nehmen wir an, das Medium sei nicht absorbirend, wir setzen also $k = 0$, dann wird die letzte Gleichung:

$$(10a) \quad \ddot{x} = a^2 \cdot \dot{x} + m \frac{d^2 \dot{x}}{dt^2}.$$

Aus den Gleichungen (6) und (7) erhält man:

$$(11) \quad A^2 \frac{d^2 (\ddot{x} + \dot{x})}{dt^2} = \frac{1}{\mu \epsilon} A (\ddot{x} - \eta \dot{x}) + \frac{1}{\mu \epsilon} \eta \frac{\partial \sigma}{\partial x}.$$

(Es ist vielleicht nicht unnütz, zu bemerken, dass wegen der Constanz von α , β , γ die Gleichung gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\partial P}{\partial t},$$

wo P irgend ein Vector, t eine Coordinate des Vectors ist.)

Aehnliche Gleichungen wie (5) bis (11) gelten auch für \mathfrak{P} , \mathfrak{B} , \mathfrak{y} , \mathfrak{z} , \mathfrak{M} , \mathfrak{N} .

Nimmt man nun eine Welle, deren electricische Schwingungen parallel der x -Axe sind und welche längs der z -Axe abläuft, so erhält man, wenn man setzt:

$$(12) \quad \mathfrak{X} = B e^{in(t+px)}, \quad \mathfrak{r} = b e^{in(t+px)}$$

$$\frac{d\mathfrak{X}}{dt} = in(1 + \gamma \delta \cdot p) \mathfrak{X}, \quad \frac{d\mathfrak{r}}{dt} = in(1 + \gamma p) \mathfrak{r}$$

$$\frac{d^2 \mathfrak{X}}{dt^2} = -n^2(1 + \gamma \delta \cdot p)^2 \mathfrak{X}, \quad \frac{d^2 \mathfrak{r}}{dt^2} = -n^2(1 + \gamma p)^2 \mathfrak{r},$$

und hiernach aus (10a):

$$(13) \quad B = b(a^2 - mn^2(1 + \gamma p)^2)$$

und aus (11):

$$(14) \quad B(1 + \gamma \delta \cdot p)^2 + b(1 + \gamma p)^2 = C_0^2(p^2 B - \eta p^2 b)$$

$$(15) \quad B(C_0^2 p^2 - (1 + \gamma \delta \cdot p)^2) = b(\eta p^2 C_0^2 + (1 + \gamma p)^2)$$

und aus (13) und (15):

$$(16) \quad (a^2 - mn^2(1 + \gamma p)^2)(C_0^2 p^2 - (1 + \gamma \delta \cdot p)^2) = C_0^2 \eta p^2 + (1 + \gamma p^2)$$

eine biquadratische Gleichung in p . Dabei ist p die reciproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im bewegten Mittel.

Setzt man $\gamma = 0$, so ergibt sich für den Werth der Fortpflanzungsgeschwindigkeit C im unbewegten Körper:

$$(17) \quad C^2 = C_0^2 \frac{a^2 - mn^2 - \eta}{a^2 - mn^2 + 1}$$

und für den Brechungscoefficienten:

$$(18) \quad n^2 = \frac{a^2 - mn^2 + 1}{a^2 - mn^2 - \eta}.$$

Um die Gleichung (16) aufzulösen, setzen wir $(1/p) = V$, nennen also V die Lichtgeschwindigkeit im bewegten Mittel. Dann erhalten wir ausführlich geschrieben für V folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
& V^4(a^2 - m n^2 + 1) + V^3 \cdot 2 \gamma (1 - m n^2 + \delta a^2 - \delta m n^2) \\
& - V^2 \{ C_0^2 (a^2 - m n^2 - \eta) - \gamma^2 (1 - m n^2 - 2 \delta m n^2 + \delta^2 - \delta^2 m n^2) \} \\
& + V 2 \gamma \{ m n^2 C_0^2 - \delta \cdot \gamma^2 - \delta^2 \gamma^2 m n^2 \} - \delta^2 \gamma^4 - m n^2 C_0^2 \gamma^2 = 0.
\end{aligned}$$

Dividirt man diese Gleichung mit $C^4(a^2 - m n^2 + 1)$ und setzt $(V/C) = \lambda$, so erhält man mittels der Gleichungen (17) und (18):

$$\begin{aligned}
& \lambda^4 + \lambda^3 \frac{2 \gamma}{C} \frac{1 - m n^2 + \delta a^2 - \delta m n^2}{a^2 - m n^2 + 1} \\
& - \lambda^2 \left\{ 1 - \frac{\gamma^2}{C^2} \frac{1 - m n^2 - 2 \delta m n^2 + \delta^2 - \delta^2 m n^2}{a^2 - m n^2 + 1} \right\} \\
& + \lambda \frac{2 \gamma}{C} \left\{ \frac{m n^2 \eta}{a^2 - m n^2 + 1} - \frac{\gamma^2}{C^2} \frac{\delta + \delta^2 m n^2}{a^2 - m n^2 + 1} \right\} \\
& - \frac{\gamma^2}{C^2} \left\{ \frac{n^2 m n^2}{a^2 - m n^2 + 1} + \frac{\gamma^2 \cdot \delta^2}{C^2 (a^2 - m n^2 + 1)} \right\} = 0.
\end{aligned}$$

Nun ist γ/C im allgemeinen, d. h. bei terrestrischen Geschwindigkeiten, eine sehr kleine Grösse, sodass man die Quadrate in höheren Potenzen von γ/C vernachlässigen kann. Thut man dies, so verschwindet das Absolutglied, und die letzte Gleichung wird, wenn man mit λ durchdividirt:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} & \lambda^3 + \lambda^2 \cdot \frac{2 \gamma}{C} \frac{1 - m n^2 + \delta (a^2 - m n^2)}{a^2 - m n^2 + 1} - \lambda \\ & + \frac{2 \gamma}{C} \frac{m n^2 \eta}{a^2 - m n^2 + 1} = 0. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung vom dritten Grade hat drei reelle Wurzeln. Für $x = -\infty$ wird der Ausdruck linker Hand negativ, für $\lambda = 0$ positiv; eine Wurzel liegt also zwischen $-\infty$ und 0, die zweite liegt nahe bei 0, denn für

$$\lambda = \frac{2 \gamma}{C} \left(\frac{m n^2 \eta}{a^2 - m n^2 + 1} + k \right),$$

wo k eine endliche positive Zahl bedeutet, ist der Ausdruck negativ, und die dritte Wurzel endlich ist wegen der Kleinheit der Coefficienten von λ^2 und λ^0 in der Nähe von 1.

Diese Wurzel ist es, welche wir berechnen müssen. Wir setzen also:

$$\lambda = 1 + y.$$

Dann wird y von der Ordnung γ/C , und wenn wir λ nur bis auf Glieder erster Ordnung in γ/C berechnen wollen, so können wir die Producte von y und γ/C und die Quadrate von y vernachlässigen und erhalten:

$$(20) \quad y = -\frac{\gamma}{C} \frac{1 + m n^2 (n^2 - 1) + \delta (a^2 - m n^2)}{a^2 - m n^2 + 1},$$

also:

$$(20a) \quad V = C - \gamma \frac{1 + m n^2 (n^2 - 1) + \delta (a^2 - m n^2)}{a^2 - m n^2 + 1}.$$

Diese Gleichung lässt sich noch vermittels des Werthes

$$n^2 = \frac{a^2 - m n^2 + 1}{a^2 - m n^2 - \eta}$$

umformen. Man erhält nämlich:

$$(21) \quad V = C - \gamma \frac{\frac{n^2}{n^2 - 1} \frac{1 + m n^2 (n^2 - 1) + \delta (a^2 - m n^2)}{1 + \eta}}{n^2}.$$

Setzt man in dieser Formel $\eta = 1$, so erhält man denjenigen Werth von V , welcher der Theorie des Hrn. v. Helmholtz entspricht; also:

$$(21a) \quad V = C - \gamma \frac{n^2 - 1}{n^2} \frac{1 + m n^2 (n^2 - 1) + \delta (a^2 - m n^2)}{2}.$$

Der erste Factor ist derjenige, der in der Fresnel'schen Formel auftritt. Da diese Formel

$$V = C - \gamma \frac{n^2 - 1}{n^2}$$

durch die Versuche von Fizeau und der Hrn. Michelson und Morley experimentell als erste Annäherung nachgewiesen ist, so müsste in erster Annäherung der zweite Factor = 1 werden, d. h. es müsste

$$\delta (a^2 - m n^2) = 1 - m n^2 (n^2 - 1)$$

sein. δ könnte also nicht Null sein, es müsste eine gewisse Menge Aether mitgeführt werden:

$$\delta = \frac{1 + m n^2 (n^2 - 1)}{a^2 - m n^2},$$

oder in v. Helmholtz'scher Bezeichnungsweise

$$(22) \quad \delta = \frac{\frac{1}{m} + n^2 (n^2 - 1)}{N^2 - n^2}.$$

Es wäre also δ abhängig von der Schwingungszahl, was an sich nichts wunderbares ist, und zwar wurde δ um so grösser, je grösser die Schwingungszahl. Immerhin aber ist für nicht

absorbirende Medien n^2 wesentlich $< N^2$ und $1/m$ und man kann daher in erster Annäherung schreiben:

$$\delta = \frac{1}{m} N^2 = \frac{1}{a^2}.$$

Dies gibt für Terpentinöl (vgl. v. Helmholtz, Wied. Ann. 48. p. 723)

$$\delta = \frac{1}{3} \text{ ungefähr.}$$

Zu einem einfacheren Resultate würde man gelangen, wenn man $\eta = 0$ setzte, d. h. wenn man die electriche Energie des Körpers

$$\Psi_e = \iiint dx dy dz \left(\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2s} + \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\sigma} \right)$$

annehmen würde. Dann würde folgen:

$$V = C - \gamma \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) (1 + m n^2 (n^2 - 1) + \delta (a^2 - m n^2))$$

und $m n^2$ ist ein kleiner Bruch, a^2 eine endliche Zahl; damit also näherungsweise die Fresnel'sche Formel erfüllt wäre, müsste man

$$\delta = 0$$

setzen und erhielte

$$(23) \quad V = C - \gamma \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) (1 + m n^2 (n^2 - 1)),$$

oder in erster Annäherung:

$$V = C - \gamma \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$

Man hätte also dann nicht nöthig, eine Mitführung des Aethers zu Hülfe zu nehmen. Bemerkt sei noch, dass die Annahme $\eta = 0$ die Resultate der Theorie des Hrn. v. Helmholtz nicht beeinflusst.¹⁾

Heilbronn, den 3. Juni 1893.

1) Die vorliegende Rechnung setzt voraus, dass das Volumen der Materie verhältnissmässig klein gegen das Aethervolumen ist. Für den allgemeineren Fall verweise ich auf eine spätere Abhandlung.

13. *Rotationsluftpumpe; von F. Schulze-Berge.*

(Hierzu Taf. VIII Fig. 9.-17.)

Von den bisher in Vorschlag gebrachten Formen der Quecksilberluftpumpe sind im wesentlichen zwei in weiterem Umfange in Aufnahme gekommen, die Geissler'sche und die Sprengel'sche. Beide sind in zahlreichen Modificationen vertreten und haben im Laufe der Jahre mannichfache Verbesserungen erfahren. Sie liefern Vacua von vorzüglicher Güte, aber verglichen mit den mechanischen Kolbenpumpen leiden sie an dem Uebelstande, dass sie nur sehr langsam arbeiten, sodass sie zur Evacuirung ausgedehnter Recipienten nicht geeignet erscheinen.

Andererseits stehen unter den mechanischen Pumpen auch die vollkommensten in ihrer Leistungsfähigkeit, was die Höhe des erzielten Vacuums anbelangt, hinter den Quecksilberpumpen weit zurück.

Um die Vortheile beider Pumpen zu vereinigen, haben mein Bruder Hermann und ich gemeinsam die im Nachfolgenden beschriebene Rotationsluftpumpe construiert, welche ausgedehnte Vacua von vorzüglicher Feinheit in kurzer Zeit herzustellen gestattet.

§ 1. *Princip der Pumpe.*

Wir haben den Apparat in einer Anzahl verschiedener Formen ausgeführt, welche alle auf wesentlich gleicher Grundlage beruhen.

Als Pumpgefäß dient ein gekrümmtes, in sich selbst zurückkehrendes Rohr, welches sich um eine feste Rotationsaxe in stets gleicher Richtung dreht. Ein Quecksilberkolben, welcher dabei das Innere des Rohres durchläuft, bewirkt einerseits die Erzeugung des Vacuums und andererseits die Entfernung der evacuirten Luft, während die erforderliche Verbindung des Pumpgefäßes mit dem Recipienten und der Atmosphäre durch Hähne oder geeignete Ventile vermittelt wird.

Von den zahlreichen Modificationen, welche auf dieser Grundlage dem Apparate gegeben werden können, sollen im

Nachfolgenden einige kurz angeführt, und diejenige eingehend beschrieben werden, welche sich im praktischen Gebrauche am besten bewährt hat.

§ 2. Ringförmige Hahnluftpumpe.

Am Uebersichtlichsten ist das Spiel der rotirenden Hahnluftpumpe.

Das ringförmige Pumpgefäß P (Fig. 9 und 10) hat einen Durchmesser von reichlich 1 m und eine innere Weite von einigen Centimetern. Es ist um die horizontale Axe A drehbar, welche hohl und an einem Ende verschlossen ist, während das andere Ende durch die Stopfbüchse S luftdicht in das feststehende Rohr R eingeführt ist. An letzteres wird der zu evacuirende Recipient angeschlossen.

Im Innern des Ringes befindet sich eine Quantität Quecksilber Q , welche ausreichend ist, um dem Druck einer Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten, wenn derselbe einseitig auf einen der beiden Schenkel wirkt.

In den Umfang des Ringes ist ein dem bekannten Grassmann'schen Hahn ähnlicher Dreiwegehahn H eingeschaltet, dessen Sitz durch das Rohr r mit der hohlen Axe A verbunden ist. Dieser Hahn nimmt während der Rotation des Ringes drei Stellungen ein. In der ersten gestattet er dem Quecksilber freien Durchgang (vgl. Fig. 9). In einer zweiten verhindert er jede Verbindung zwischen den Theilen des Ringes P und dem Rohr r oder der Atmosphäre. In der dritten verbindet er das Ende E_1 des Ringes mit der Atmosphäre und das Ende E_2 mit dem Rohr r und der hohlen Axe.

Es werde der Ring in der Richtung des Pfeiles (Fig. 9) gedreht, bis alles Quecksilber durch den Hahn hindurchgetreten ist, und dann der Hahn in die oben definirte zweite Stellung gebracht. Wird darauf die Drehung des Ringes fortgesetzt, so folgt die Quecksilbersäule der aufwärts gerichteten Bewegung des Hahnes solange, bis der Niveauunterschied ihrer Enden dem atmosphärischen Drucke entspricht. Wenn dann der Hahn in die dritte Stellung übergeführt wird, so strömt Luft aus dem Recipienten durch die Axe in den Ring. Dasselbe findet bei der Fortsetzung der Drehung des Ringes statt, und gleichzeitig wird die über dem Niveau N_1 befindliche Luft

nach der Atmosphäre hin ausgetrieben. Hat der Hahn das Quecksilberniveau N_1 erreicht, so wird er wieder in seine erste Stellung übergeführt, und das Spiel der Pumpe beginnt in ähnlicher Weise von neuem.

§ 3. Spiralförmige Hahnluftpumpe.

Bei der in § 2 beschriebenen Anordnung füllt das Quecksilber den Hohlraum des Pumpgefäßes P , in welchem das Vacuum erzeugt wird, nur theilweise aus, und es ist zum Betriebe des Apparates nur eine mässige Quantität Quecksilber erforderlich. Mit derselben Quecksilbermenge aber lässt sich ein Vacuum von weit grösserer Ausdehnung erzielen. Gibt man dem Gefäss nicht, wie oben beschrieben, die Form eines einfachen Ringes, sondern diejenige einer doppelten und in sich zurückkehrenden Spirale, wie in Fig. 11, so wird durch fortgesetzte Drehung des Apparates bei geeigneter Stellung des Hahnes der ganze Hohlraum der Spirale evacuirt. Während das Spiel der Pumpe in allen Beziehungen wesentlich dasselbe bleibt, wie oben beschrieben, lässt sich also dem erzielten Vacuum eine innerhalb weiter Grenzen beliebige Ausdehnung geben, ohne dass eine Vergrösserung der wirksamen Quecksilbermenge des Apparates erforderlich wäre.

§ 4. Ringförmige Ventilluftpumpe.

Die in Fig. 12 wiedergegebene Pumpe hat wie diejenige Fig. 9 ein ringförmiges Pumpgefäss P auf horizontaler Axe. Bei der Construction dieses Apparates ist die Mitwirkung einer Hilfspumpe (mechanischen Kolbenpumpe, Wasserluftpumpe etc.) vorausgesetzt, derart, dass die Ringpumpe die aus dem Recipienten entnommene Luft nicht direct zur Atmosphäre, sondern in einen Raum abgibt, in welchem durch die Hilfspumpe bereits ein vorläufiges Vacuum hergestellt ist.

An Stelle eines Hahnes ist hier das Ventil V angebracht, welches in Gestalt eines aus zwei Umgängen bestehenden Spiralrohres in den Umfang des Ringes P eingefügt ist. Verfolgt man die Peripherie des Ringes im Sinne des Uhrzeigers, so bemerkt man, dass die Windungen des Spiralventils von E_2 aus im entgegengesetzten Sinne verlaufen, bis sie bei E_1 wieder in den Ring P zurückkehren.

Die in Fig. 12 nur im Querschnitt sichtbare Axe A steht auf der Vorderseite wie auf der Rückseite der Ringebene vor. Sie ist hohl und durch eine in ihrer Mitte befindliche senkrechte Querwand in zwei Kammern getheilt. Die hintere Axenkammer ist durch eine Stopfbüchse mit dem Recipienten verbunden (ähnlich wie der Hohlraum der Axe A in Fig. 10), während die vordere Axenkammer in derselben Weise an die Hülfpumpe angeschlossen ist.

Bei E_2 zweigt vom Ring P seitlich das Rohr r_2 ab und communicirt durch die hintere Axenkammer mit dem Recipienten, während ein zweites von E_1 ausgehendes Rohr r_1 durch die vordere Axenkammer mit der Hülfpumpe in Verbindung steht.

Das Spiralventil und ein Theil des Ringes sind mit Quecksilber gefüllt.

Wird der Ring in der Richtung des Pfeiles gedreht, so wird die oberhalb des Niveaus N_1 befindliche Luft durch r_1 nach dem vorläufigen Vacuum getrieben, von wo sie mittels der Hülfpumpe entfernt wird. Gleichzeitig wird durch Rohr r_2 Luft vom Recipienten her in den Ring hineingesaugt. Dies Spiel wiederholt sich bei jeder Umdrehung des Ringes.

Durch das in der Spirale V befindliche Quecksilber wird das Vacuum des Recipienten von demjenigen der Hülfpumpe beständig getrennt, vorausgesetzt, dass der Druck in dem letzteren Vacuum so niedrig gehalten wird, dass die Quecksilbersäule im Ventil der Druckdifferenz der beiden Vacua das Gleichgewicht halten kann. Ein Theil dieses Quecksilbers tritt während jeder Umdrehung in das Rohr r_1 über, fließt aber im weiteren Verlaufe der Rotation wieder in den Ring zurück. Die Weite des Rohres r_1 muss deshalb so gross gewählt werden, dass das aus V überfließende Quecksilber seinen Querschnitt niemals vollständig ausfüllt.

§ 5. Doppelringpumpe.

Die grösste Schwierigkeit, welcher man bei Verwendung rotirender Pumpen zur Herstellung hoher Vacua begegnet, liegt in der Herstellung einer dauernd sicheren Abdichtung der rotirenden Theile der Pumpe gegen die feststehenden. In dieser Schwierigkeit liegt ohne Frage der Hauptgrund, weshalb

die praktische Durchbildung und Anwendung der Rotationspumpen bisher unterblieben ist. Ohne eine absolut zuverlässige Abdichtung zwischen dem Recipienten und der rotirenden Pumpe ist ein nach den heutigen Vorstellungen hohes Vacuum nicht zu erzielen und aufrecht zu erhalten. Wollte man andererseits den Recipienten starr mit der Pumpe verbinden, so müsste er an der Rotation der letzteren theilnehmen, was nur in seltenen Fällen praktisch und empfehlenswerth wäre.

Während eine absolute Abdichtung der Axe bei den in §§ 2—4 beschriebenen Pumpen sehr wohl ausführbar ist, haben wir dieselbe doch bisher bei weitem nicht in so einfacher Weise bewerkstelligen können, wie in dem durch Fig. 13—16 erläuterten Apparate. Diese Pumpe zeichnet sich in hohem Grade durch Bequemlichkeit der Handhabung wie durch Schnelligkeit und Sicherheit der Wirkung aus, und erscheint für Laboratoriumsarbeiten wie für industrielle Verwerthung gleichmässig geeignet.

Auch bei diesem Apparate ist die Mitwirkung einer zur Erzeugung eines mässigen vorläufigen Vacuums dienenden Hilfspumpe vorausgesetzt.

Der leichteren Uebersicht wegen ist in Fig. 13 nur *eines* der beiden ringförmigen Pumpgefässe abgebildet.

Zunächst ist die Einrichtung der Drehungsaxe ins Auge zu fassen. Dieselbe besteht aus den beiden concentrischen Röhren A_1 und A_2 . Das weitere Rohr A_1 ist in den Lagern L_1 und L_2 drehbar befestigt, hat gegen den Horizont eine Neigung von 45° und ragt mit seinem unteren Ende in die feststehende Stopfbüchse S hinein. Durch den Boden von S ist das Rohr R luftdicht eingeführt. Dasselbe wird von dem weiteren Rohr R_1 wie von einer mit ihrer Oeffnung nach oben gerichteten Glocke umgeben. Der Zwischenraum zwischen R und R_1 ist mit Quecksilber versehen. In diesen Zwischenraum taucht das innere Axenrohr A_2 , welches luftdicht durch das geschlossene obere Ende des Rohres A_1 hindurchgeht und sich mit diesem gleichzeitig dreht. Das Rohr R ist für den Anschluss des Recipienten bestimmt, dasjenige R_1 für den der Hilfspumpe. Diese beiden Rohre sind durch das gabelförmige Rohr G verbunden, welches so eingerichtet ist, dass (nach Herstellung des Vacuums) durch Heben oder Senken des Ge-

fäßes G_1 Quecksilber in die Gabel eingeführt oder daraus abgelassen werden kann.

Das ringförmige Pumpgefäß P ist mittels sechs radialer Speichen auf der Axe befestigt und ist um 45° gegen den Horizont geneigt. In den Umfang des Ringes ist das Ventil V eingeschaltet. Dasselbe besteht im wesentlichen aus einem unten geschlossenen cylindrischen und der Drehungsaxe parallel gerichteten Gefäß, welches durch eine bis nahe auf den Boden reichende Zunge Z in zwei Kammern getheilt wird. Die eine Kammer ist durch das Rohr r_2 an das Mittelrohr A_2 der Axe angeschlossen, während die zweite Kammer durch das Rohr r_1 mit dem Zwischenraume C zwischen den Wandungen von A_1 und A_2 in Verbindung gesetzt ist. Statt dieser Form des Ventils haben wir bei verschiedenen früheren Apparaten ein gebogenes Rohr von der Gestalt Fig. 15 benutzt, wie es bereits 1885 von Clerc¹⁾ angewandt ist. Mit Vortheil lässt sich auch ein Ventil von der Gestalt Fig. 16 anwenden, bei welchem die beiden Kammern concentrisch angeordnet sind.

Das Ventil V und etwa ein Drittel des Umfanges des Ringes sind in der in Fig. 13 dargestellten Weise mit Quecksilber gefüllt. Wird der Ring in der Richtung des Pfeiles gedreht, so wird die oberhalb des Quecksilberniveaus N_1 befindliche Luft durch Rohr r_1 und den Zwischenraum C nach dem Rohr R_2 hin ausgetrieben. Gleichzeitig wird hinter N_2 durch die Rohre r_2 , A_2 und R Luft in das Pumpgefäß hineingesogen.

Es sei nun an das Rohr R der Recipient angeschlossen und das Ringgefäß wie in Fig. 13 gestellt, sodass das Rohr r_1 mit dem Inneren des Ringes frei communicirt. Zunächst wird die Hülfpumpe in Thätigkeit gesetzt und das Innere des Recipienten wie der Pumpe auf den Grad der Evacuation gebracht, welcher der Leistungsfähigkeit der Hülfpumpe entspricht, also beispielsweise auf 10 mm Quecksilberdruck.

Während dieser Zeit steigt im Barometerrohr B das Quecksilber aufwärts, etwa bis b . Jetzt wird das Gefäß G_1 so weit gehoben, dass das Quecksilber in G eintritt und die Communication zwischen den Rohren R und R_2 unterbricht.

1) Clerc, Deutsches Reichspatent Nr. 36 447.

Die Lage des Quecksilbers in dem Zwischenraum zwischen R und R_1 ist durch die vorläufige Evacuation nicht verändert worden, da bis jetzt innerhalb von A_2 derselbe Druck herrscht, wie in dem Zwischenraume C .

Wird jetzt der Ring in Rotation versetzt, so wird durch die oben erörterte Wirkung des Quecksilberkolbens einerseits Luft durch R , A_2 und r_2 vom Recipienten her in den Ring gesaugt, und andererseits die oberhalb N_1 im Ringe befindliche Luft durch r_1 , C und R_2 nach der Hülfpumpe hin abgeführt, während das Quecksilber in V eine directe Communication der Ring-Enden E_1 und E_2 dauernd verhindert. Die Hülfpumpe wird dabei nur soweit in Thätigkeit erhalten, als erforderlich ist, um die ausgestossene Luft zu entfernen und innerhalb von R_2 und den angrenzenden Theilen den ursprünglich dort hergestellten Druck aufrecht zu erhalten.

Da jetzt mit jeder Umdrehung des Ringes der Druck im Recipienten und im Inneren von A_2 sinkt, während er zwischen A_2 und A_1 wesentlich unverändert bleibt, so steigt jetzt das Niveau des Quecksilbers zwischen A_2 und R und sinkt zwischen A_2 und R_1 . Die so erzeugte Niveaudifferenz kann aber nicht grösser werden, als diejenige, welche der Druckdifferenz zwischen dem durch die Hülfpumpe erzeugten präliminären Vacuum und einem absoluten Vacuum entspricht, im vorliegenden Falle also nicht grösser als 10 mm.

Die Druckdifferenz zwischen dem definitiven und dem vorläufigen Vacuum zeigt sich natürlich auch in den beiden Schenkeln der Gabel G und gestattet so, den Fortschritt der Evacuation zu verfolgen, bis die Zunahme des Niveauunterschiedes unmerklich wird. Zur ferneren Controlle dient dann ein an R angeschlossener McLeod'scher Messapparat, den wir in der Modification Fig. 17 angewandt haben. Das Rohr-ende T' steht mit R in Verbindung. Das Auf- und Absteigen des Quecksilbers in D wird durch entsprechende Veränderung des Luftdruckes in J bewirkt. Zu dem Zwecke ist F mit einem zur Hülfpumpe führenden Gummischlauch verbunden. Ein in diesen Schlauch eingefügtes Trockenrohr hält die Luft in J frei von Feuchtigkeit.

Die Stopfbüchse S hat nur die Aufgabe, das *präliminäre* Vacuum soweit als erforderlich gegen den Zutritt atmosphäri-

scher Luft zu schützen. Dieser Zweck wird durch die Einfügung einer Anzahl gefetteter Lederringe K in die Stopfbüchse erreicht, welche mit Hülfe der Schraubenmutter M zusammengepresst werden können.

Die Aufgabe, das in R erzeugte definitive Vacuum gegenüber dem präliminären abzusperren, fällt der zwischen R_1 und R befindlichen Quecksilbermenge zu und wird durch dieselbe in vollkommenster Weise erfüllt. Auch bei den höchsten erreichbaren Vacuis bewährt sich der Verschluss als tadellos zuverlässig.

Ein auf gleichem Princip beruhender Verschluss kann an Stelle der Stopfbüchse S zur Absperrung des präliminären Vacuums von der Atmosphäre angewandt werden. Wir haben diese Einrichtung in mehreren Apparaten durchgeführt. Dieselbe erfordert eine etwas grössere Länge der Axe, vermeidet dafür aber die Nothwendigkeit der Controlle einer Stopfbüchse.

Die Pumpe, welche wir unter den verschiedenen zur Ausführung gebrachten Apparaten als die beste befunden haben, weicht von derjenigen Fig. 13 nur in einem Punkte ab, der aber von grosser praktischer Wichtigkeit ist. Sie enthält statt des einzelnen Pumpgefässes P deren zwei, nämlich die concentrischen Ringe P_1 und P_2 (Fig. 14). Dieselben sind so angeordnet, dass die während der Rotation aus dem Recipienten evacuirte Luft beide Ringe nacheinander passiren muss. Zuerst tritt sie durch r_2 in den Ring P_2 ein und wird dann (bei der nächstfolgenden Rotation) durch den Kolben Q_2 nach r_3 ausgetrieben. Auf diese Weise gelangt sie in den Ring P_1 , aus dem sie (wieder bei der folgenden Rotation) durch den Kolben Q_1 nach r_1 hingedrängt wird, worauf sie in derselben Weise wie in Fig. 13 durch die Hülfpumpe entfernt wird.

Das hinter N_4 in P_1 erzeugte Vacuum verbessert sich mit jeder Umdrehung. Die beschriebene Anordnung hat daher zur Folge, dass die durch den Ring P_2 dem Recipienten entnommene Luft nach kurzer Thätigkeit der Pumpe in ein bereits vorzügliches Vacuum (nämlich das des Ringes P_1) abgegeben wird. Der ganze Hohlraum des Ringes P_2 und das in demselben enthaltene Quecksilber kommen dann dauernd nur mit Luft von hoher Verdünnung in Berührung, ein Um-

stand, der für die Erzielung extremer Evacuation von grosser Wichtigkeit ist.

Die Pumpe erfordert keinerlei Manipulation als eine einfache Rotation. Sie kann daher mit Leichtigkeit mechanisch betrieben werden. Zu dem Zwecke ist auf der Axe Raum für eine Riemscheibe vorgesehen. Zur Drehung des Apparates mit der Hand dienen hölzerne Griffe, welche Verlängerungen der sechs Radien des Rahmens bilden.

Mit dieser Pumpe haben wir Vacua von solcher Feinheit, dass sie die Grenzen *genauer* Messbaukeit durch McLeod's Messapparat übersteigen, des öfters hergestellt. Zu diesem Zwecke ist es natürlich nothwendig, für absolute Trockenheit des Quecksilbers und aller Theile der Pumpe und des Recipienten zu sorgen.

Als Trockenmittel für Erzielung hoher Evacuation haben wir metallisches Natrium mit gutem Erfolge angewandt. Dasselbe hält die Feuchtigkeit begierig fest und überzieht sich unter Abgabe von Wasserstoff mit einer Kruste von Natron. Da letzteres in hohem Grade hygroskopisch ist, so unterstützt es die austrocknende Wirkung des Metalles nachdrücklichst. Das Gefäss, in welchem das Natrium enthalten war, wurde der Regel nach mit der übrigen Leitung durch ein Rohr verbunden, welches durch einen Quecksilberverschluss abgesperrt werden konnte.

Eine Pumpe der beschriebenen Art, bei welcher das äussere Ringgefäss einen Durchmesser von 60 cm und einen Rauminhalt von $\frac{9}{10}$ l hat, gestattet bei Drehung mit der Hand bequem bis zu 15 Revolutionen pro Minute. Gegenwärtig ist eine grössere Maschine für industrielle Zwecke in Ausführung begriffen, bei welcher das Volumen des äusseren Ringes $8\frac{1}{2}$ l beträgt.

14. *Erwiderung; von W. Voigt.*

Die im 7. Hefte dieses Jahrganges der Annalen enthaltene Abhandlung des Hrn. E. Ketteler¹⁾ „Zur Theorie des Lichtes“ gibt mir Veranlassung, mich noch einmal über den von mir in dieser Frage eingenommenen Standpunkt kurz zu äussern.

Als ich mich vor zwölf Jahren lichttheoretischen Untersuchungen zuwandte, war die elektrische Lichttheorie nur erst im Anfang ihrer Entwicklung, und die neuen Beziehungen, die sie bei durchsichtigen und undurchsichtigen Medien lieferte, fanden sich nur ungenügend durch das Experiment bestätigt; andererseits lagen auf Seite der mechanischen Theorie zahlreiche Versuche vor, über die Resultate der streng elastischen Betrachtungsweise hinauszugehen. Bei einer Anzahl der letzteren war dabei die Methode befolgt, von empirischen Gesetzen, z. B. über die Dispersion, auszugehen, Differentialgleichungen aufzusuchen, welche auf diese Resultate führen, und diese dann mechanisch zu interpretiren.

Diese Methode erschien mir nicht befriedigend, weil das Problem, um das es sich hierbei handelt, nicht bestimmt ist, und dünkten mir überall da bedenklich, wo die mechanische Deutung mit unanfechtbaren mechanischen Principien in Widerspruch trat. Hier kann dann der Fall eintreten und ist wirklich eingetreten, dass die Formeln zu richtigen, d. h. mit der Beobachtung übereinstimmenden Resultaten führen, aber unrichtig abgeleitet sind, d. h. mit den zur Begründung benutzten mechanischen Principien im Widerspruch stehen.

Ich empfand das Bedürfniss nach einem Kriterium, um unter allen zu gleichen oder zu gleichwerthigen Resultaten führenden Ansätzen zu entscheiden, und fand ein fruchtbares Princip in der Einführung von Wechselwirkungen zwischen ponderablen und Aethertheilchen, die in durchsichtigen Körpern die Energie der Aetherschwingungen *stets erhalten*, in absorbirenden *stets vernichten*.

1) E. Ketteler, Wied. Ann. 49. p. 509. 1893.

Mit diesem Princip verband ich die Annahmen der Superposition verschiedener Wellensysteme, der Incompressibilität des Aethers, der Identität des Aethers in allen Körpern, seiner gegen die Körperdichte verschwindenden Dichtigkeit, und schliesslich die Hypothese, dass in der Grenzfläche zwischen verschiedenen Körpern weder Energie entsteht, noch vernichtet wird, d. h. dass in der Optik keine Vorgänge nach Art des Peltier-Phänomenes eintreten.

Von der Einführung von Eigenschwingungen der ponderablen Theile sah ich in voller Erkenntniss der dadurch bewirkten Beschränkung ab, weil diese Eigenschwingungen sich innerhalb des Kreises der Annahmen, welche der Theorie der Elasticität zu Grunde liegen und sich dort bewährt haben, mechanisch nicht begründen lassen.

Auf Grund dieses völlig präzisen Systemes von Annahmen liess sich eine Theorie durch strenge Schlüsse aufbauen.

Sie führte für durchsichtige Körper zu den bekannten Resultaten der älteren Theorien und ergab dort ein sehr allgemeines Dispersionsgesetz, lieferte für die Gesetze der Metallreflexion eine mechanisch begründete Ableitung und für die Erscheinungen an und in pleochroitischen Krystallen zum ersten Male durch die Beobachtung geprüfte und bestätigte Formeln. Ebenso ergaben sich für magnetisch active durchsichtige Medien die bekannten dioptrischen Gesetze und die ersten mechanisch begründeten Grenzbedingungen. Die gewählte Betrachtungsweise durfte also gegenüber anderen gleichzeitigen als ein *Fortschritt* bezeichnet werden.

Nicht konnten auf dem eingeschlagenen Wege zur Zeit seiner ersten Anwendung allein die Gesetze der natürlich activen Körper gefunden werden, was ich zu wiederholten Malen als einen Mangel hervorgehoben habe.

Auf dem der Allgemeinheit halber eingenommenen Standpunkte habe ich eine physikalische Deutung in der den Gleichungen auftretenden Glieder nicht versucht, aber wiederholt nahe gelegt. Betrachtet man nämlich die auf den Aether wirkenden Kräfte nicht als Wechselwirkungen zwischen Aether und Materie, sondern zwischen Aether und Aether, so finden sich die von mir eingeführten Kräfte in Uebereinstimmung mit dem von Maxwell für die elastische Nachwirkung gemachten

Ansatz, der als speciellen Fall auch die Erscheinungen der inneren Reibung umfasst. —

Seit den von mir gegebenen Entwicklungen haben sich durch die Hertz'schen Versuche und die daran geknüpften zahlreichen Forschungen die Verhältnisse der elektrischen Theorie ganz ungemein geändert, und in manchen Gebieten ist durch sie ein Fundament geschaffen, auf dem sich eine Lichttheorie streng aufbauen lässt; in anderen kann man Hülfs-hypothesen nicht entbehren. Von nicht geringem Gewicht zu Gunsten der elektrischen Theorie erscheint mir die Bemerkung des Hrn. Drude¹⁾, dass sich für natürlich circularpolarisirende Medien Formelsysteme aufstellen lassen, die zwar *mechanisch* gedeutet auch in durchsichtigen Körpern je nach den erregten Bewegungen die Energie bald erzeugende, bald verzehrende Kräfte geben, die sich aber *electromagnetisch* so interpretiren lassen, dass diese Schwierigkeit hinwegfällt.

Eine etwas andere Stellung nimmt der gleichfalls von Hrn. Drude²⁾ gelieferte Nachweis ein, dass die Combination der von mir für *absorbirende* (inactive) und für *magnetisch active* Medien aus den oben zusammengestellten Principien abgeleiteten Formeln die neuesten Beobachtungen über die Reflexion an Magneten nicht darstellen. Die von ihm zur Darstellung angesetzten Formeln, die sich für *durchsichtige active* Medien auf die von mir gegebenen reduciren, haben auch, magnetoelectrisch interpretirt, die Eigenschaft, dass sie in jedem Volumenelement je nach der erregten Lichtbewegung Energie verschwinden oder aber entstehen lassen und stellen daher den Vorgang als einen von allen übrigen in der Optik bekannten *abweichenden* hin. Dieselben Formeln lassen sich auch mechanisch deuten und führen dort auf ein ähnliches singuläres Verhalten der Oberflächenelemente in der Grenze zweier Körper hin; sie geben also meines Erachtens nicht der einen Auffassung ein entschiedenes Uebergewicht über die anderen.

Jedenfalls schliesse ich aus diesen neuesten Resultaten, dass das von mir benutzte, übrigens aber niemals als allge-

1) P. Drude, Gött. Nachr. Nr. 10. p. 401. 1892.

2) P. Drude, Wied. Ann. 46. p. 353. 1892.

meingültiges Grundgesetz bezeichnete Princip für die Bildung von mechanisch unanstössigen Differentialgleichungen der Gesammtheit der Erscheinungen gegenüber *zu eng* gefasst ist; denn wenn es auch — was mehr war, als ich anfangs vermuthete — zu neuen und mit der Beobachtung in bester Uebereinstimmung stehenden Gesetzen geführt hat, so versagt es doch anscheinend gewissen Problemen gegenüber, und ich sehe bisher keine Möglichkeit zu einer Erweiterung in dieser Richtung.

Noch hat auch die electricische Theorie eben in jenen Fällen keineswegs vermocht, der Beobachtung entsprechende Gesetze aus allgemeinen Principien zu entwickeln, aber sie scheint in der Mannigfaltigkeit der Beziehungen der mechanischen soweit überlegen, dass man auf die Erreichung dieses Zieles hoffen darf.

Im Vorstehenden sind deutlich diejenigen Punkte bezeichnet, in welchen durch den Zwang der Erfahrungen in den letzten zehn Jahren meine Anschauungen Wandelungen erlitten haben; bezüglich der Arbeiten Hrn. Ketteler's stehe ich indessen noch durchaus auf dem zuerst eingenommenen Standpunkte.

Göttingen, Juni 1893.

15. Zur Lichttheorie; von P. Drude.

Kürzlich gab Hr. Ketteler wiederum eine Darstellung seiner Lichttheorie und nahm dabei Bezug auf Arbeiten von Voigt und mir.

Da dieser Aufsatz Ketteler's mehrfach Missverständnisse hervorrufen kann, so möchte ich kurz auf einige Hauptpunkte eingehen.

1. Ein Missverständniss können leicht die Worte Ketteler's auf p. 524: „vormalige Gegner“ hervorrufen. — Hr. Voigt hat sich in dem vorstehenden Aufsätze über seine in der Lichttheorie und zu Ketteler eingenommene Stellung geäußert, ich möchte hier betreffs meiner Stellung bemerken, dass der in meinen Arbeiten eingenommene Standpunkt mich nicht bisher veranlasst hat, als Gegner Ketteler's aufzutreten. In früheren Arbeiten bin ich theils auf die Ketteler'sche Theorie überhaupt nicht eingegangen, theils habe ich, falls ich sie erwähnte, die Frage der Entstehung der Formeln kaum berührt.

2. Auf p. 512 äussert Ketteler, dass ich beim Nachweis der Identität der Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion und den aus der Voigt'schen Theorie folgenden mich in unbestimmten Vermuthungen äussere über die Entstehung zweier Relationen, während diese doch Ketteler selbst im Jahre 1875 zuerst und deutlich aufgestellt habe. — In dem Thema meiner Arbeit lag, wie Cauchy's Formeln entstanden seien, und zu dieser Untersuchung konnte ich also nicht Formeln aus dem Jahre 1875 zuziehen.

3. Während Ketteler im Eingang seiner Arbeit selbst betont, dass durch den in der Lichttheorie jetzt eingenommenen höheren Standpunkt die leidige Rivalität verschiedener Theorien fortfiele, tritt dieselbe doch wieder, wie mir scheint, im Laufe seiner Arbeit zu Tage. Die auf p. 514 und 523 geäußerten Vortheile haften seiner Theorie durchaus nicht in einem Grade mehr, als den anderen Theorien an. Speciell kann man überall die Einführung complexer Grössen vermeiden. — Deshalb man aber dies als einen besonderen Vortheil einer „physi-

kalischen Theorie“ ansehen solle, ist mir absolut unverständlich. In allen Theorien werden Hauptgleichungen und Grenzbedingungen, soweit diese überhaupt von der Theorie gebildet werden, in reeller Form aufgestellt. Es ist ein mathematischer Kunstgriff, der sehr viel Zeit und Mühe spart, zur Integration der Gleichungen die reellen Theile complexer Grössen, oder letztere selbst, zu verwerthen. In keiner Weise werden dadurch aber die Rechnungen „unphysikalisch“, denn jede Formel, die man im Laufe der Rechnung erhält, kann man mit Vermeidung complexer Grössen schreiben, nur bedarf man dann meist des dreifachen Raumes an Papier. — Das ominöse i kommt z. B. auch in der neuen Arbeit des Hrn. v. Helmholtz über electromagnetische Dispersionstheorie vor, ist darum diese Arbeit unphysikalischer zu nennen, als wenn i vermieden wäre?

4. Auf eine speciellere Besprechung der Ketteler'schen Ausführungen brauche ich wohl hiernach nicht einzugehen. Zu p. 513 will ich nur noch bemerken, dass ich das vierte Erklärungssystem Ketteler's nicht vergessen habe, sondern dass ich es unter das dritte der drei gegebenen Systeme subsummiren konnte. Denn aus meinen früher gegebenen Ausführungen geht zur Genüge hervor, dass man auch im incompressibelen Aether eine Grösse als Lichtvector interpretiren kann, welche der Incompressibilitätsbedingung nicht genügt.

Göttingen, Juli 1893.

**16. Bemerkung zu der Abhandlung des
Hrn. Georg H. Zahn: Ueber die Vorgänge an
der Uebergangsstelle eines electrischen Stromes
zwischen verschieden concentrirten Lösungen¹⁾;
von G. Kümmell.**

Von den Versuchen des Hrn. Zahn scheinen zwei gegen die von mir²⁾ gegebene Erklärung dieser Erscheinungen zu sprechen:

1. Fand derselbe, wenn er über eine concentrirte Lösung eines Salzes, z. B. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eine sehr verdünnte eines andern, z. B. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, schichtete, in welcher letztere die negative Electrode tauchte, an der Grenzstelle nur Abscheidung des Hydroxyds der concentrirten, also in diesem Falle von $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2. Glaubt er an der Trennungsstelle freies Alkali zu erhalten, wenn die negative Electrode in sehr verdünnte Lösung eines Alkalisalzes taucht, unter welcher sich concentrirte desselben Salzes befindet.

Was den ersten Punkt anbetrifft, so schien es mir nicht überflüssig die Zusammensetzung des Niederschlages durch die Analyse festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde in der Anordnung meines Versuches III über gelatinirte 20proc. ZnSO_4 -Lösung $\frac{1}{10}$ proc. reine MgSO_4 -Lösung gegossen, während die negative Electrode sich in dem erwähnten Näpfchen befand, um das Herabsinken des Niederschlages von der Electrode zu verhindern. Der reichlich erhaltene Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, sorgfältig ausgewaschen und analysirt. Er enthielt erhebliche Mengen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Das Auftreten von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ an dieser Stelle, unterhalb der MgSO_4 -Lösung, anders als durch Ueberführung von der Electrode her zu erklären, erscheint mir ausgeschlossen.

Bei dem oben genannten zweiten Versuche benutzt Hr.

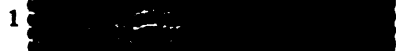
1) Georg H. Zahn, Wied. Ann. **48**. p. 606. 1893.

2) G. Kümmell, Wied. Ann. **46**. p. 105. 1892.

Zahn Dimethylorange als Indicator für das Auftreten von freiem Alkali. Nun tritt der Farbumschlag bei Anwendung dieses Indicators bekanntlich schon beim Uebergang von saurer zu neutraler Lösung ein, sodass man eine gelbe Färbung erhält, wenn man eine neutrale Alkalisalzlösung zu rother Dimethylorangelösung hinzufügt. Eine gelbe Färbung der Trennungsstelle würde also nur das Vorhandensein einer neutralen Schicht anzeigen, was mit den allgemeinen Gesetzen der Electrolyse sehr wohl vereinbar ist. Hr. Zahn konnte auch für Lakmustinctur als Indicator keinen Farbumschlag an der Trennungsstelle beobachten, er schrieb dies auf Rechnung der geringeren Empfindlichkeit derselben. Als Indicator verwendete ich Phenolphthalein, welches, ebenso empfindlich wie Dimethylorange, nur bei der Anwesenheit eines freien Alkalis Violettfärbung zeigt. Meine Versuchsanordnung war die des Versuches VI: Die negative Electrode befand sich in dem durch einen Gelatinepfropfen verschlossenen Becherchen, welches mit destillirtem Wasser, in dem eine Spur Phenolphthalein gelöst war, gefüllt war. Dies Becherchen stand 1 cm über einer 10proc. gelatinirten NaCl-Lösung, den Zwischenraum erfüllte ebenfalls destillirtes Wasser mit einer Spur Phenolphthaleinzusatz. Hier trat bei Stromschluss Violettfärbung an der Electrode auf, während die Flüssigkeit an der Grenzstelle farblos blieb. Nach 10 Min. Stromschluss war die gesammte Flüssigkeit in dem Becherchen gefärbt, an der Grenzstelle zeigte sich keine Veränderung.

Somit dürfte Hr. Zahn keinen Beweis für die Mitleitung des Wassers bei der Electrolyse erbracht haben.

Leipzig, Physik. Inst. d. Univ., im Juli 1893.



23



24



25



26



27



28



29



30



31



32



33



34



35



36



37



38



39



40



41



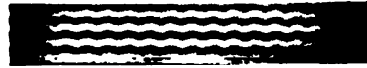
42



43



44



45



46



23



24



25



26



27



28



29



30



31



32



33



34



35



36



37



38



39



40



41



42



43



44



45



46



47



48



49



50



51



52



53



54



55



56



57



58



59



60



61



62



65



64



Verlag von **August Hirschwald** in Berlin.

Soeben erschienen:

Die Gründung der Berliner Universität und der Uebergang aus dem philosophischen in das naturwissenschaftliche Zeitalter.

Rectorats-Rede

von

Rudolf Virchow.

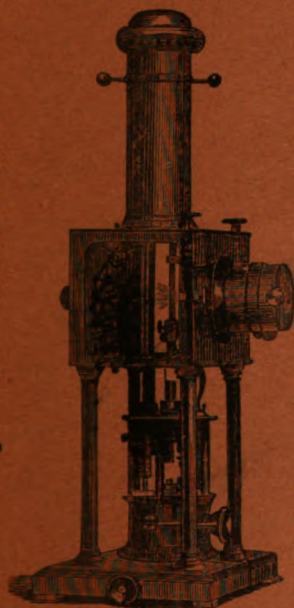
1893. gr. 8. 80 Pf.

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen,
mikroskopischer Vergrößerungen photographi-
scher und gemalter Bilder von wissenschaft-
lichen Gegenständen, von Gegenständen u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

Glasphotogramme.

Preisocourante auf portofreie Anforderungen
gratis.

Optisches Institut
von **A. Krüss** in Hamburg.

Verlag von **Johann Ambrosius Barth**
in Leipzig.

Vor Kurzem erschienen:

HEYDWEILLER, A. D., Hilfs-
buch für die Ausführung elektri-
scher Messungen. 262 S. gr. 8^o.
mit 58 Fig. 1892. geh. M. 6.—
geb. M. 7.—

Nachdem jetzt durch gründliche Be-
stimmung der absoluten Einheiten fester Bo-
den geschaffen ist, war die Herausgabe eines
Buches, in welchem die zahlreichen, in den
letzten Jahrzehnten ersonnenen und sorgfältig
ausgebildeten elektrischen Messmethoden in
geordneter Zusammenstellung vorgeführt und
erläutert werden, ein Bedürfnis, sowohl für
wissenschaftliche Studien als auch für tech-
nische Ausarbeitungen.



Präzisions-Maagen
& Gewichte, für alle
Zwecke verfertigen
J. & A. Bosc.
Mechanik. & Optik.
Hamburg
Illustr. Preisliste

Astatische Spiegelgalvanometer,

modificirt von

Dr. H. E. J. G. du Bois und Dr. H. Rubens.

Quarzfäden für Galvanometer und Fadenkreuze,
Messinstrumente, Rheostaten, Funkeninductoren,
Vorschaltwiderstände, physikalische Apparate,
Elemente und Tauchbatterieen.

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

Lichtelektrische Apparate

nach Elster u. Geitel. *Amalgam-Apparate* (Wied. Ann. 42, p. 564, Fig. 1) und *Kaliumzellen* (Wied. Ann. 43, p. 225) sowie dazu passende Säulen und Elektroskope liefert

Louis Müller-Unkel,

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in Leipzig.

Soeben erschien:

Hand- und Hilfsbuch

zur Ausführung

Physico-chemischer Messungen.

Von

W. Ostwald,

Professor an der Universität Leipzig.

Mit 188 Textfiguren und 6 Tabellen.

gr. 8°. Gebunden in Leinen. Preis M 8.—.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Geschlossen am 15. October 1893.

1893.

N^o 11.

NOV 16 1893
LIBRARY
ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 50. HEFT 3.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDACHTZIGSTEN BANDES
DRITTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT DREI TAFELN.



LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.
(ARTHUR MEINER.)

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.

Digitized by Google

Inhalt.

	Seite
1. F. Kohlrausch. Ueber die Geschwindigkeit electrolytischer Ionen	385
2. F. Paschen. Ueber die Emission erhitzter Gase	409
3. O. Krigar-Menzel und A. Raps. Die Bewegung gezupfter Saiten	444
4. I. Klemenčič. Beiträge zur Kenntniss der Absorption und Verzweigung electricischer Schwingungen in Drähten	456
5. K. Wesendonck. Ueber Spitzenausströmung	476
6. K. R. Koch. Notiz über eine einfache Methode um dielectricische Flüssigkeiten auf ihr Leitungsvermögen zu untersuchen	482
7. R. Hennig. Ueber die Susceptibilität des Sauerstoffes	485
8. B. Galitzine. Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes	521
9. E. Wichert. Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur	546
10. A. Heydweiller. Nochmals die galvanische Ausmessung langer Drahtspulen	571

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 50.

1. Ueber die Geschwindigkeit electrolytischer Ionen; von F. Kohlrausch.

Von den absoluten Geschwindigkeiten der Ionen hatte ich früher eine Anzahl von Beispielen zusammengestellt¹⁾, welche mehrfach für theoretische Zwecke benutzt worden sind.

Es wird manchem willkommen sein, Material zu haben, welches den jetzigen mehrseitig verbesserten und ergänzten Kenntnissen entspricht. Man kennt jetzt von verdünnten Lösungen das Leitvermögen besser, man verfügt über werthvolle Ergänzungen der Hittorf'schen Zahlen, man hat endlich zuverlässige Werthe für das electrochemische Aequivalent und den absoluten Widerstand des Quecksilbers, an denen es damals fehlte.

Eine allgemeine Bemerkung soll noch voranstehen. Im Anschluss an die Auffassungen der unabhängigen Wanderung und der Dissociation der Ionen hat sich über die electrolytische Bewegung in verdünnten Lösungen eine Summe von einfachen Vorstellungen gebildet, welche die Probe an der Erfahrung grossentheils ausgehalten haben. Es ist aber doch eine grosse Anzahl von Hypothesen, die den Vorstellungen zu Grunde liegt, und die in neuerer Zeit wieder verschärfte Polemik darüber erinnert daran, dass einige Vorsicht nicht ausser Acht gelassen werden sollte. Es wird daher im Folgenden thunlichst der Erfahrungsstandpunkt festgehalten.

Bei den Salzen einwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren habe ich mir aber erlaubt, Beziehungen, die in dem vollkommen erforschten Gebiet bestehen, auf das nicht so bekannte der verdünnten Lösungen auszudehnen. Dabei haben sich, theilweise in der Verfolgung früherer Gedanken über den Gegenstand, auffällig einfache Sätze ergeben, welche ich ebenfalls mittheilen will.

1) F. K., Wied. Ann. 6. p. 201. 206. 1879.

1. Die Hittorf'schen Zahlen (Tab. I).

Eine übersichtliche Darstellung der Wanderungsverhältnisse der Ionen in den wichtigsten und bestgekannten Electrolyten, die ich einer schon für eine frühere Arbeit von mir gemachten Zusammenstellung entnehme, soll vorangehen. Vollständigere, aber weniger auf Vergleichbarkeit berechnete Zusammenstellungen des in der Literatur weit zerstreuten Materials findet man bekanntlich in Wiedemann's Electricität und jetzt in Ostwald's Allgemeiner Chemie.¹⁾

Die Originalbeobachtungen sind, da sie sich auf mehr oder weniger zufällige ausgewählte Lösungen beziehen, nicht streng in eine Tabelle zu bringen. Bei der langsamen Aenderung, welche das Wanderungsverhältnis im allgemeinen mit geänderter Concentration zeigt, kann man auf benachbarte Punkte interpoliren. Beschränkt man sich auf die zweite Decimale, über welche nach Hittorf's Ansicht die Sicherheit ohnehin meistens nicht hinausgeht, so entsteht durch die Interpolation durchaus keine Unsicherheit.

Wenn mehrere Beobachtungen für benachbarte Concentrationen vorliegen, so habe ich selbstverständlich den Mittelwerth genommen und solche auf mehreren Beobachtungen beruhende Zahlen durch fetten Druck hervorgehoben.

Die Zahlen bezeichnen die relative Wanderung des *Anions*, d. h. den von diesem zurückgelegten Weg, getheilt durch die Summe der Wege beider Ionen.

Die Gehalte *m* bedeuten *Grammäquivalente im Liter Lösung*.

1) Ostwald, Allg. Chemie, 2. Aufl. 2. (1) p. 605. 1893. Hier ist in dankenswerther Weise alles, was man kennt, aufgeführt. Zum Vergleich mit unserer Tabelle wolle man beachten, dass Ostwald den Gehalt der Lösungen nach *Molekülen* bezeichnet. Ich habe das, für die Electrolyse doch meist (in unseren Beispielen immer) maassgebende *Aequivalent* beibehalten. (Bei Kuschel's Lösungen von zweiwerthigen Salzen liegt unabsichtlich bei Ostwald auch das Aequivalent zu Grunde, während die Formel das Molecül gibt.) Bei dem Gebrauch von Ostwald's Zahlen für concentrirtere Lösungen ist noch darauf zu achten, dass, ohne dass dieser Unterschied kenntlich ist, der Gehalt theilweise auf das *Wasservolumen*, theilweise auf das *Lösungsvolumen* bezogen wird.

κ -Aequ. m	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	8	10	20
Liter																			
KCl	—	0,508	0,509	0,507	0,512	0,512	—	0,514	—	—	0,516	0,514	—	—	—	—	—	—	—
Kuschel	—	0,580	—	—	0,505	—	—	0,517	—	—	0,521	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	0,62	0,63	0,68	—	—	0,63	—	—	—	—	0,65	0,65	0,65	—	—	—	—
LiCl k	—	—	0,68	0,70	0,72	—	—	0,73	0,74	—	0,74	—	0,75	—	—	0,77	—	—	—
NH ₄ Cl	—	—	—	0,508	—	—	—	0,514	—	0,514	—	—	0,517	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	—	—	—	0,61	0,586	—	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	—	—	—	0,616	0,68	—	—	—	0,69	—	—	—	—	0,725	—	—	0,75	0,77	0,79
$\frac{1}{2}$ MgCl ₂	—	—	—	0,68	0,68	—	—	—	0,71	—	—	—	—	0,78	—	—	0,81	—	—
HCl	0,21	—	—	0,21	0,17	0,16	—	0,17	—	—	—	0,19	—	—	—	—	0,82	—	—
$\frac{1}{2}$ CdJ ₂	—	0,61	0,656	0,68	0,98	0,98	—	—	1,11	1,17	—	—	1,27	—	—	—	—	—	—
Lenz	—	—	—	—	0,80	—	—	—	1,04	—	1,14	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO ₃	—	—	—	0,50	—	0,49	—	—	0,49	—	0,48	—	—	—	0,59	—	—	—	—
NaNO ₃	—	—	—	0,61	0,61	0,61	—	—	—	—	—	—	0,60	—	—	—	—	—	—
AgNO ₃	—	0,524	0,526	0,528	—	0,525	0,52	—	0,50	—	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—
L. u. Nernst	0,526	0,526	0,528	0,529	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Ca(NO ₃) ₂	—	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—	—	0,65	—	—	0,71	—	—	—
$\frac{1}{2}$ KClO ₃	—	—	—	0,46	—	0,445	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KC ₂ H ₃ O ₂	—	—	—	0,32	0,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,83	—	—	—	—
NaC ₂ H ₃ O ₂	—	—	—	0,44	—	0,42	—	—	—	0,42	—	—	—	0,41	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	—	0,50	—	—	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	0,68	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄ k	—	—	—	0,60	0,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZnSO ₄	—	—	0,64	0,64	0,65	0,65	—	—	—	—	—	—	0,76	—	0,78	—	—	—	—
CuSO ₄	—	—	—	—	0,64	0,65	—	0,68	0,70	0,72	0,73	—	—	—	—	—	—	—	—
Kirmis	—	—	—	—	0,64	0,65	—	0,68	0,69	0,71	0,73	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	—	—	—	0,21	0,21	—	—	—	0,17	—	0,19 u	—	—	0,18 w	0,18	—	—	0,27	0,40
$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃ k	—	0,30	0,37	—	—	—	0,43	0,44	—	0,42	—	—	—	—	—	—	0,84	—	—
$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃ k	—	—	0,48	—	0,52	—	—	—	0,55	—	—	—	0,53	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ Li ₂ CO ₃ k	—	—	0,59	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH k	—	—	—	0,74	0,73	—	—	0,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH k	—	—	—	—	—	0,80	—	—	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LiOH k	—	—	—	0,84	—	—	—	—	—	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	—	—	—	—	0,85	—	0,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
κ -Aequ. m	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	8	10	20
Liter																			

Die Werthe für Lithiumsalze, Carbonate und Aetzkalken stammen von Kuschel (k)¹⁾, alle anderen von Hittorf²⁾, mit Anschluss derer von G. Wiedemann (w)³⁾, von Loeb und Nernst⁴⁾ an sehr verdünnten Silbernitratlösungen, von Lenz⁵⁾ an Jodcadmium, von Kirmis⁶⁾ an Kupfersulfat und verschiedener von Bein (b)⁷⁾.

Bei Hittorf habe ich, wo die Analyse nach mehreren Methoden ausgeführt ist, die von ihm als die zuverlässigeren bezeichneten Werthe bevorzugt.

2. Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen.

Bezeichnet man mit k das Leitvermögen einer Lösung vom Gehalte m , so ist das „moleculare“ Leitvermögen (eigentlich das Leitvermögen eines Aequivalents) $\lambda = k/m = u + v$. Aus der Ueberführungszahl n des Anions kommen dann die *Beweglichkeiten u des Kations und v des Anions* bekanntlich⁸⁾

$$u = (n - 1) \cdot \lambda, \quad v = n \cdot \lambda.$$

λ soll, mit 10^8 multiplicirt, zunächst wie gewöhnlich auf Quecksilber bezogen werden.

u und v sind den mittleren Geschwindigkeiten der Ionen bei dem Strome Eins proportional. Zerlegt man mit Arrhenius den Electrolyt in zwei Teile, von denen der eine ruht, der andere (dissociirte) allein den Strom befördert, so ist u sowie v durch den Dissociationsgrad, einen echten Bruch, zu dividiren, um die (grössere) Geschwindigkeit des bewegten Antheils

1) Kuschel, Wied. Ann. 13. p. 289. 1881.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 177. 1853; 98. p. 1. 1856; 103. p. 1. 1858; 106. p. 387 u. 513. 1859. Jetzt bequemer zugänglich in Ostwald, Classiker Nr. 21 u. 23.

3) Wiedemann, Electricität 2. p. 590. 1888.

4) Loeb u. Nernst, Ztschr. phys. Chem. 2. p. 956. 1888.

5) Lenz, Mém. Petersb. Acad. 30. Nr. 9, 1882.

6) Kirmis, Wied. Ann. 13. p. 289. 1881.

7) Bein, l. c. 46. p. 29. 1892. Die Zahlen für CaCl_2 und BaCl_2 differiren erheblich von den Hittorf'schen.

8) F. K., Wied. Ann. 6. p. 170. 1879. Ostwald u. A. gebrauchen μ statt λ . Ersterer rechnet aber nach *g-Moleculen/Liter*. Ich behalte meine Bezeichnung daher bei.

zu erhalten. Bekanntlich ist es aber für die guten Leiter, deren Wanderungszahlen man allein kennt, noch nicht gelungen, den Dissociationsgrad mit Sicherheit festzustellen.

Aus der Leitfähigkeit allein kann man dies nicht, denn dieselbe würde aus dem Dissociationsgrad und einem Factor zusammengesetzt sein, welcher die Summe der reciproken electrolytischen Reibungswiderstände der beiden Ionen enthielte, nicht bekannte Grössen, welche jedenfalls mit der Concentration variabel sind. Für verdünnte Lösungen pflegt man den Reibungswiderstand eines Ions als constant zu behandeln, eine Annäherung, über deren Berechtigungsgebiet von vornherein nichts zu sagen ist. Unter dieser Annahme ist also der Dissociationsgrad dem molecularen Leitvermögen proportional und lässt sich unter der weiteren Annahme, dass in unendlicher Verdünnung vollkommene Dissociation eingetreten ist, berechnen. Ueber concentrirtere Lösungen ist aus dem Leitvermögen nichts auf die Dissociation zu schliessen.

Es wird gut sein, sich des hypothetischen Charakters jener Grundlagen bewusst zu bleiben. Man darf sich auch durch die Dissociationstheorie nicht ohne weiteres zu der Anschauung berechtigt halten, dass nach ihr der Electrolyt dauernd in zwei Gruppen zerfalle: feste Molecüle und einzelne Ionen, die sich durch einen messbaren Zeitraum hindurch aus denselben Individuen zusammensetzten. Der zwischen den beiden Gruppen stattfindende Austausch wird bei guten Leitern vermuthlich so häufig stattfinden, dass in einer Secunde die Individuen sehr vielmals, vielleicht vieltausendmal, ausgewechselt werden. Dies braucht an der Theorie nicht nothwendig etwas zu ändern, so wenig, wie die kleine Weglänge der Gasmolecüle das Gay-Lussac'sche Gesetz hindert. Es ist aber zweckmässig, den Zustand des häufigen Austausches im Auge zu behalten. Mit demselben würde verbunden sein, dass die aus dem Dissociationsgrad berechnete (vgl. vor. S.) Geschwindigkeit des dissociirten Antheils den wirklichen Zustand ebensowenig, ja vielleicht noch weniger zutreffend beschriebe, wie die mittlere Geschwindigkeit.

Vielleicht wird nicht einmal als sicher anzunehmen sein, dass diejenige Dissociation, welche für das Leitvermögen maassgebend wäre, mit den entsprechenden Grössen, die für den osmotischen Druck, für die Aenderung des Gefrierpunktes und

der Dampfspannung oder für chemische Reactionen gelten, identisch ist.

Ostwald sagt (p. 695): „Es muss daher geschlossen werden, dass in den erwähnten Fällen die Berechnung des Dissociationsgrades aus der electrischen Leitfähigkeit einen Fehler zweiter Ordnung enthält.“ Der Fehler könnte in diesen Verhältnissen begründet sein.

Aus dem Leitvermögen einer Lösung lassen sich die electrolytischen Beweglichkeiten u und v der beiden Ionen nur bis auf einen unbekannt bleibenden constanten Summandus, welcher an u und v mit umgekehrtem Vorzeichen anzubringen ist, bestimmen. Die Hittorf'schen Zahlen heben die letztere Ungewissheit; aber bekanntlich auch wieder nur unter einer Voraussetzung, dass nämlich das Wasser nicht (durch Selbstleitung oder durch Spaltung des Electrolytes, durch „Hydrolyse“, wie man jetzt sagt) an der Leitung theilnimmt, was man a priori nicht wissen kann.¹⁾ Es sind auch wieder Ueberführungsversuche, welche dies entscheiden. Zu dem Zweck werden bekanntlich gleichzeitige Analysen des Kations und des Anions gefordert. Hittorf hat wiederholt beide Ionen untersucht und dabei merklich identische Resultate gefunden. War scheinbar eine Leitung des Wassers vorhanden, so lagen nach Hittorf's schliesslicher Ansicht auch Fehlerquellen für die eine Analyse vor.²⁾ Wenn wir uns dem anschliessen und zugeben müssen, dass sicher keine erhebliche Mitwirkung des Wassers stattgefunden hat, so ist nun doch auch hier wieder ein Vorbehalt zu machen. Dieser experimentelle Nachweis bezieht sich nicht auf sehr verdünnte Lösungen (nämlich höchstens auf die Verdünnung 7 Liter/g-Aequ.)

Auf anderen Wegen sind neuerdings Le Blanc und Noyes zu der Meinung gekommen, dass das Wasser doch mitwirke. Arrhenius stellt die Beweiskraft ihrer Thatsachen in Abrede und hat auch directe Versuche (an starken Lösungen) dagegen ausgeführt.³⁾

Ich will im Folgenden bei den einwerthigen Electrolyten,

1) F. K., Wied. Ann. 26. 209. 211. 1885. Bei manchen Körpern halte ich die Mitwirkung des Wassers immer noch für wahrscheinlich.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 103. 36. 1858.

3) Arrhenius, Öfversigt Stockh. Akad. 1893 Nr. 2 p. 95.

um die es sich handelt, den Nachweis der Passivität des Wassers auch für grosse Verdünnungen geführt annehmen.

Am besten bekannt sind die Ueberführungsverhältnisse von KCl und AgNO_3 , ausser durch Hittorf, ergänzend und bestätigend durch Kuschel sowie Loeb und Nernst untersucht. KCl, bis $m = 0,03$ abwärts bekannt, zeigt ja überhaupt kaum eine Schwankung des Wanderungsverhältnisses. Auch bei AgNO_3 sind nur schwache Aenderungen vorhanden. Zwischen $m = 0,1$ und $0,01$ fanden Loeb und Nernst keine Aenderung mehr.

Es wird nicht gewagt erscheinen, wenn man mit Loeb und Nernst die in den grössten untersuchten Verdünnungen gefundenen Wanderungszahlen (im Mittel $0,51$ für KCl und $0,527$ für AgNO_3) auch für die äussersten Verdünnungen annimmt, was im Folgenden geschieht.

Die Wanderungszahlen habe ich für die vorkommenden Lösungen graphisch thunlichst auf die dritte Decimale interpolirt. Trotz den vielen vorliegenden Beobachtungen ist das Material begreiflicherweise vielfach lückenhaft. Eine Ergänzung, besonders an verdünnten Lösungen, wenn möglich noch weiter herunter, als in der werthvollen Untersuchung von Loeb und Nernst, und besonders auch für Electrolyte mit zweiwerthigen Ionen, z. B. CuSO_4 , MgSO_4 , K_2SO_4 , unter Ausdehnung der Analyse auf beide Ionen, halte ich für eins der dringendsten Bedürfnisse. Dieselbe wird allerdings eine mühsame Arbeit bilden, da nur sorgfältige, nach allen Seiten controllirte Beobachtungen an genau definirten Substanzen und mit sehr reinem Wasser, also z. B. auch in zuverlässigen Gefässen, ihren Zweck erfüllen können.

3. Gesetzmässigkeiten bei den Alkali-Chloriden.

Chlornatrium und Chlorlithium sind oberhalb der Concentration $0,04$ bez. $0,05$ g-Aequ./liter von Hittorf und Kuschel in zahlreichen Lösungen untersucht worden. Beide Körper zeigen einen ausgesprochenen Gang der Ueberführung mit wachsender Concentration: Die relative Geschwindigkeit des Chlors wächst, in NaCl wenig, in LiCl erheblich.

Berechnet man nun die *Beweglichkeit* v des Chlors für

mässige Concentrationen von $0,03^1$) bis 0,5, so findet man dieselbe in Verbindung mit K, Na und Li nahe von gleicher Grösse.

m	KCl			NaCl			LiCl		
	λ	n	v_{Cl}	λ	n	v_{Cl}	λ	n	v_{Cl}
0,03	1107	0,510	565	920	0,615	566	884	0,670	559
0,05	1083	0,510	552	897	0,619	555	811	0,680	551
0,1	1047	0,511	535	865	0,622	538	775	0,695	539
0,5	958	0,512	491	757	0,632	478	661	0,730	483
(1)	918	0,514	(472)	695	0,637	(443)	591	0,739	(437)

m ist der Gehalt, $\lambda = k/m$ das moleculare Leitvermögen für 18° , n die beobachtete Ueberführungszahl für Chlor, $v_{Cl} = n \cdot \lambda$ die daraus berechnete „Beweglichkeit“ des Chlors.

Erst bei 0,5 werden die Abweichungen der berechneten drei v_{Cl} ein wenig grösser, als die Unsicherheit des Rechnungsmaterials erwarten lässt. (Bei 1 übersteigen sie die letztere beträchtlich.)

Man wird mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten dürfen, dass die Gleichheit für stärkere Verdünnungen gewahrt bleibt. Diese Annahme will ich machen und versuchen, wohin dieselbe führt. Es entsteht dann Tab. II.

Tabelle II.

m	KCl				NaCl				LiCl			
	$10^3 \lambda$	n	K	Cl	$10^3 \lambda$	n	Na	Cl	$10^3 \lambda$	n	Li	Cl
0,0001	1213	0,510	594	619	1025	0,604	406	619	942	0,657	323	619
0,0002	1209	0,510	592	617	1022	0,603	405	617	938	0,657	321	617
0,0006	1199	0,510	588	611	1014	0,603	403	611	926	0,660	315	611
0,001	1193	0,510	585	608	1008	0,604	400	608	920	0,661	312	608
0,002	1185	0,510	581	604	998	0,605	394	604	911	0,663	307	604
0,006	1162	0,510	569	593	976	0,607	383	593	889	0,667	296	593
0,01	1147	0,510	562	585	962	0,608	377	585	874	0,669	289	585
0,03	1107	0,510	542	565	920	0,615	354	566	884	0,670	275	559
0,05	1083	0,510	531	552	897	0,619	342	555	811	0,680	260	551
0,1	1047	0,511	512	535	865	0,622	327	538	775	0,695	236	539
0,5	958	0,512	467	491	757	0,632	279	478	661	0,730	178	483
1	918	0,514	446	472	695	0,637	252	443	591	0,739	154	437
3	828	0,514	402	426	528	0,645	187	341	421	0,750	105	316
5	—	—	—	—	398	0,648	140	258	303	0,762	72	231
10	—	—	—	—	—	—	—	—	106	(0,79)	22	84

1) Die kleine graphische Extrapolation von 0,05 bez. 0,04 auf 0,03 ist jedenfalls gestattet.

Die molecularen Leitvermögen λ sind aus meiner Tabelle (Bd. 26, p. 195) entnommen, die ersten, dort von Beobachtungsfehlern naturgemäss etwas stärker beeinflussten Werthe durch Vergleich mit den Nachbarn ausgeglichen.¹⁾

Unterhalb $m = 0,03$ sind also die Beweglichkeiten für Na und Li, sowie die Wanderungszahlen n des Chlors in Verbindung mit diesen Metallen ein Product der Rechnung aus den bekannten λ und den aus KCl entnommenen Beweglichkeiten des Chlors.

Daraus, dass die berechneten Grössen unterhalb 0,03 sich den beobachteten so gut anreihen (man würde graphisch die Curvenzüge kaum anders fortsetzen, als die Tabelle dies thut), erwächst der gemachten einfachen Annahme über die (nach Ostwald's Bezeichnung) *additive Natur des Leitvermögens* der behandelten Ionen eine weitere Wahrscheinlichkeit, und ich glaube, dass die Tabelle das Wahrscheinlichste enthält, was zur Zeit über die Electrolyse der drei Alkalichloride (bei 18°) ausgesagt werden kann.

Man bemerkt nun leicht ein sehr einfaches gegenseitiges Verhalten der Beweglichkeiten der drei Metalle: in zwei Paaren von gleich starken (verdünnten) Lösungen unterscheiden dieselben sich um eine nahe constante Differenz. Es ist im Mittel, wenn man bis zu $m = 0,1$ geht,

$$u_K - u_{Na} = 186,$$

$$u_K - u_{Li} = 272.$$

Erst bei $m = 0,5$ werden die Abweichungen von der Constanz (für Lithium) grösser, als die Unsicherheit des Materials erwarten lässt. Man hat nämlich

	$m = 0,0001$	0,0002	0,0006	0,001	0,002	0,006
K - Na	188	187	185	185	187	186
K - Li	271	271	273	273	274	273
	$m = 0,01$	0,03	0,05	0,1	0,5	1
K - Na	185	188	189	185	188	194
K - Li	273	267	271	276	289	292

Ich habe früher auf eine sehr einfache Beziehung des Leitvermögens k vieler Lösungen zu ihrem Gehalt m aufmerk-

1) Meine Beobachtungen unterhalb 0,0001 sind natürlich für den vorliegenden Zweck nicht genau genug. Dieselben sollten nur zur Orientirung dienen, ob in diesen ersten gelösten Spuren etwas unerwartetes eintritt.

sam gemacht¹⁾, die wohl noch nicht hinreichend beachtet worden ist: k lässt sich auf grosse Strecken, namentlich bei verdünnten Lösungen einwerthiger Salze, nahe darstellen durch

$$k = m(A - B \cdot m^{1/2}),$$

also das moleculare Leitvermögen $\lambda = k/m$

$$\lambda = A - B \cdot m^{1/2} = A - B \cdot s.$$

A stellt das moleculare Leitvermögen in unendlicher Verdünnung dar (von Ostwald, van't Hoff u. a. mit λ_∞ oder auch μ_∞ bezeichnet), $s = m^{1/2}$ ist die lineare Concentration.

Diese Beziehung lässt sich nun in der hier behandelten Gruppe von Chloriden auch auf die einzelnen Ionen anwenden, und zwar wird nach dem Vorigen der Hinderungsfactor B für die drei Metalle denselben Werth haben.

Setzt man

$$(1) \quad v_{\text{Cl}} = 629 - 204 \cdot m^{1/2},$$

$$(2) \quad \begin{cases} u_{\text{K}} = 604 - 197 \cdot m^{1/2}, & u_{\text{Na}} = 418 - 197 \cdot m^{1/2}, \\ u_{\text{Li}} = 332 - 197 \cdot m^{1/2}, \end{cases}$$

so kommt man zu der in Tab. III. ausgedrückten sehr befriedigenden Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Tabelle III.

m	Cl (Mittel)			K			Na			Li		
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0	—	629	—	—	604	—	—	418	—	—	332	—
0,0001	619	620	+1	594	595	+1	406	409	+3	323	323	±
0,0002	617	617	±	592	592	±	405	406	+1	321	320	— 1
0,0006	611	612	+1	588	587	—1	403	401	—2	315	315	±
0,001	608	609	+1	585	584	—1	400	398	—2	312	312	±
0,002	604	603	—1	581	579	—2	394	393	—1	307	307	±
0,006	598	592	—1	569	568	—1	383	382	—1	296	296	±
0,01	585	585	±	562	562	±	377	376	—1	289	290	+ 1
0,03	563	566	+3	542	543	+1	354	357	+3	275	271	— 4
0,05	553	554	+1	531	531	±	342	345	+3	260	259	— 1
0,1	537	534	—3	512	513	+1	327	327	±	236	241	+ 5
0,5	484	(467)	—	467	448)	—	279	(262)	—	178	(176)	—
1	446	(425)	—	446	(407)	—	252	(221)	—	154	(135)	—

Unter der Voraussetzung, dass die Beziehung ersten Grades zwischen Beweglichkeit und linearer Concentration für

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 200. 1885.

beliebig grosse Verdünnungen bestehen bleibt, geben also die Zahlen 629 sowie 604, 418, 332 für Cl sowie K, Na, Li den Grenzwert der Beweglichkeit (bei 18°) in unendlicher Verdünnung, ihre Reciproken 159 sowie 166, 239, 301 messen den electrolytischen Reibungswiderstand der genannten Ionen im Wasser. Es ist vielleicht kein Zufall, dass 239 ungefähr das arithmetische Mittel aus 166 und 301 ist.

In den „beobachteten“ Grössen der Tabelle III von $m = 0,01$ abwärts, wo man Wanderungszahlen ja nicht beobachtet hat, stecken zwei Hypothesen: erstens, dass das Wanderungsverhältniss K/Cl sich in diesem Gebiet nicht ändert; zweitens, dass Cl in Verbindung mit Na und Li daselbst dieselbe Beweglichkeit besitzt, wie mit K. Diese Annahmen sind nicht willkürlich gemacht, sondern beide von dem Verhalten der Concentrationen oberhalb 0,01 bis gegen 0,5 hin in das Gebiet der grossen Verdünnungen ausgedehnt.

Nun könnte aber doch Jemand, wenn auch kaum die erste, so doch die zweite Hypothese für nicht hinreichend begründet und damit das Vorige überhaupt für eine Speculation ohne Fundament halten. Aus diesem Grunde will ich, von jeder Hypothese unabhängig, noch zeigen, dass thatsächlich alles, was man über die Electrolyse der Alkalichloride in verdünnter Lösung weiss (concentrirte sind von selbst ausgeschlossen), sich mit grosser Annäherung aus den vier einfachen Formeln (1) und (2) p. 394, also mit nur sechs Constanten, ableiten lässt (Tab. IV, f. S.). Dass dies zufällig sein sollte, ist doch sehr unwahrscheinlich.

Bei $m = 0,5$ und mehr noch bei 1 sind die wirklichen Leitvermögen, am stärksten bei KCl, beträchtlich grösser als die aus den Formeln berechneten. Auffällig ist, dass die *Wanderungsverhältnisse* in diesen stärkeren Lösungen noch ziemlich gut mit der Rechnung harmoniren.

Wenn man für die grösste Verdünnung alle beobachteten Zahlen ein wenig kleiner findet, als die berechneten, so könnte dies damit zusammenhängen, dass die unvermeidliche Unreinheit des Wassers das Leitvermögen des gelösten Körpers etwas hinunterzudrücken scheint.¹⁾

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 191. 1885.

Tabelle IV.

m	KCl				NaCl				LiCl			
	10 ⁸ . λ		n		10 ⁸ . λ		n		10 ⁸ . λ		n	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	—	1233	—	—	—	1047	—	—	—	961	—	—
0,0001	1213	1215	—	—	1025	1029	—	—	942	943	—	—
0,0002	1209	1209	—	—	1022	1023	—	—	938	937	—	—
0,0006	1199	1199	—	—	1014	1013	—	—	928	927	—	—
0,001	1193	1193	—	—	1008	1007	—	—	920	921	—	—
0,002	1185	1182	—	—	998	996	—	—	911	910	—	—
0,006	1162	1160	—	—	976	974	—	—	889	888	—	—
0,01	1147	1147	—	—	962	961	—	—	874	875	—	—
0,03	1107	1109	0,510	0,510	920	923	0,615	0,613	834	837	0,670	0,676
0,05	1083	1085	0,510	0,511	897	900	0,619	0,616	811	813	0,680	0,681
0,1	1047	1047	0,511	0,510	865	861	0,622	0,620	775	775	0,695	0,689
0,5	958	(915)	0,512	0,510	757	(729)	0,632	0,640	661	(643)	0,730	0,726
1	918	(832)	0,514	0,511	695	(646)	0,637	0,658	591	(560)	0,762	0,759
3	828	(655)	0,512	0,514	528	(469)	0,64	(0,71)	421	(382)	0,79	(0,88)

4. Andere Salze.

Da Chlorammonium mit Chlorkalium und da die Bromide und Jodide der Alkalien mit deren Chloriden nahe übereinstimmen, soweit man Wanderungszahlen (Hittorf) bez. Leitvermögen (Ostwald, Walden, Kohlrausch ll. cc.) derselben kennt, so folgt ohne besonderen Nachweis, dass man Beziehungen wie die vorigen an jenen mit ähnlichem Erfolg suchen kann. Es fehlt aber zur Zeit an ausgedehntem Material hierfür.

Wir wollen noch die Probe machen, ob man auf die Nitrats einwerthiger Metalle, soweit man deren Eigenschaften kennt, und auf Kaliumchlorat die an den Alkalichloriden nachgewiesenen additiven Beziehungen ausdehnen kann. Eine angenäherte Geltung derselben folgt aus den von mir früher gezeichneten Curven, aus den Beobachtungen von Ostwald und Walden an Concentrationen von $\frac{1}{1024}$ bis $\frac{1}{32}$, dann für die Silbersalze aus den Zahlen von Loeb und Nernst, allgemeiner auch aus der genäherten Gültigkeit des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen schon für mässig verdünnte Lösungen.

Die nähere Untersuchung wird zeigen, dass man über eine Annäherung überhaupt nicht hinauskommt. Es ist nicht ganz sicher zu entscheiden, ob etwa grössere Fehlerquellen in den Beobachtungen und numerischen Annahmen stecken; aber

vermuthlich sind die additiven Beziehungen wirklich hier nur genäherte, bez. sie beschränken sich in grösserer Genauigkeit wohl auf grössere Verdünnungen, als bei den Alkalichloriden.

Ich stelle folgende Zahlen bis zur Concentration $m = 0,5$ zusammen.

1. *Die Alkalichloride als Ausgangskörper.* Aus den p. 8 aus den Chloriden berechneten Beweglichkeiten der Alkalimetalle, wenn man sie in die molecularen Leitvermögen von Kalium- und Natrium-Nitrat und Kalium-Chlorat¹⁾ einführt, berechnen sich für die Anionen NO_3 oder ClO_3 folgende Beweglichkeiten und Wanderungszahlen des Anions in den Salzen. Neben die letzteren werden die (wenigen) vorliegenden Beobachtungen gesetzt.

Tabelle Va.

m	KNO_3				Na NO_3				KClO_3			
	v		n		v		n		v		n	
	$10^3 \lambda$	NO_3	ber.	beob.	$10^3 \lambda$	NO_3	ber.	beob.	$10^3 \lambda$	ClO_3	ber.	beob.
0,0001	1167	573	0,491	—	970	564	0,582	—	1127	533	0,472	—
0,001	1150	565	0,491	—	952	552	0,580	—	1101	516	0,469	—
0,01	1104	542	0,491	—	907	530	0,584	—	1053	491	0,466	—
0,1	977	465	0,476	0,498	817	490	0,596	0,614	927	415	0,447	0,460
0,5	837	(370)	(0,44)	0,492	694	(415)	(0,62)	0,61	799	(382)	(0,42)	0,43

2. *Silbernitrat als Ausgangskörper.* Von diesem Salz kennt man die Ueberführungszahlen wohl am besten. Ich nehme mit Loeb und Nernst an, dass dieselben sich unterhalb der Concentration $m = 0,01$ nicht mehr ändern, dass hier also die von Hittorf zwischen $m = 0,4$ und $0,02$, von Loeb und Nernst zwischen $0,1$ und $0,01$ übereinstimmend fast constant gefundene Zahl $n = 0,527$ für NO_3 bestehen bleibt. Hiermit werden aus den Leitvermögen die Beweglichkeiten für Ag und NO_3 berechnet.

Alsdann wird wieder der Versuch gemacht, mit diesen

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 194. 1885. — KNO_3 in starker Verdünnung habe ich neu bestimmt. Die alten Zahlen waren von $m = 0,0001$ bis $0,1$ abnehmend um 3 bis $0,6$ Proc. zu gross. KNO_3 war zufällig der erste in dem damals neuen Apparat untersuchte Körper und die, bereits von Ostwald als zu gross vermutheten Werthe mögen durch zu frisches Platiniren der Electroden beeinflusst gewesen sein.

v_{NO_3} die Leitfähigkeiten anderer Nitrats zu bestimmen, auch die Ueberführungszahlen der Salpetersäure in diesen Nitraten zu ermitteln.

Tabelle Vb.

m	KNO_3				NaNO_3				AgNO_3			
	$10^8 \lambda$	u K	n ber.	beob.	$10^8 \lambda$	u Na	n ber.	beob.	$10^8 \lambda$	u Ag	n beob.	v NO_3
0,0001	1167	599	0,487	—	970	402	0,586	—	1078	0,527	510	568
0,001	1150	588	0,489	—	952	390	0,591	—	1067	0,527	505	562
0,01	1104	568	0,485	—	907	371	0,591	—	1017	0,527	481	536
0,1	977	510	0,478	0,498	817	350	0,572	0,614	887	0,527	420	467
0,5	887	(458)	(0,45)	0,49	694	(315)	(0,55)	0,613	728	0,520	349	379

Wir haben hier also drei Reihen von v_{NO_3} erhalten:

für $m =$	0,0001	0,001	0,01	0,1
aus KNO_3	578	565	542	465
„ NaNO_3	564	552	530	490
„ AgNO_3	568	562	536	467
Mittel =	568	560	536	474

Die Beweglichkeiten von K und Na sind mit den aus den Chloriden berechneten zu vergleichen:

u_{K} aus KCl	594	585	562	512
„ „ KNO_3	599	588	568	510
Mittel =	596	586	565	511
u_{Na} aus NaCl	406	400	377	327
„ „ NaNO_3	402	390	371	350
Mittel =	404	395	374	339

Ob und wie weit die Ableitungen zulässig waren, ist nach der Gleichheit unterinandergeschriebener Zahlen zu beurtheilen. Bis $m = 0,01$ kommen nur Abweichungen bis etwa 1 Proc. vom Mittel vor, die erklärlich sind; weiterhin übersteigen die Differenzen theilweise das Zulässige.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Wanderungszahlen von NO_3 (Tab. Va u. b) verhalten sich entsprechend. Dass sie bis $m = 0,01$ sich wenig ändern, ist ein günstiges Zeichen. Auch schliessen sie sowie die n_{ClO_4} sich hinreichend an die für $m = 0,1$ beobachteten n an (während die Rechnung für 0,1 selbst bereits Fehler bis 4 Proc. ergibt).

Das additive Verhalten der electrolytischen Leitfähigkeit, oder mit anderen Worten die Substitution der Beweglichkeiten

der Ionen ist hiernach bei den Nitraten auf grössere Verdünnungen beschränkt, als bei den Chloriden.

Zu weiteren Prüfungen an einwerthigen Salzen in der Art der vorhergehenden fehlt das Material. Ueber die Grenzwerte der Beweglichkeiten in Silbersalzen vgl. Loeb und Nernst l. c.

Man wird überhaupt das, was über die Wanderungen der einzelnen Ionen in verdünnten Lösungen mit einiger Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden kann, hiermit ziemlich erschöpft nennen dürfen.

Es liegen freilich noch Beobachtungen von Hittorf an verdünnter Salzsäure vor; aber dieselben nehmen einen so eigenenthümlichen Verlauf (vgl. Tab. I, p. 387) dass sie zu sonderbaren Schlüssen führen. Die Zahl n_{Cl} steigt von einem Minimum (0,16 bis 0,17 bei etwa halbnormaler Lösung) mit wachsender Verdünnung wieder an (bis auf 0,21 bei $m = 0,01$). Das würde nun in grosser Verdünnung für Chlor in Verbindung mit Wasserstoff zu Beweglichkeiten gleich 760 führen, gegenüber 620 in Verbindung mit den Alkalimetallen. Hält man hingegen die Versuche in verdünnter Salzsäure für unsicher, den regelmässigen Gang von n für zufällig und nimmt man also für verdünnte Lösungen den Mittelwerth (0,18) als constant an, so kommen für die Beweglichkeit des Chlor Zahlen heraus, ungefähr wie bei den Alkalichloriden (vgl. Tab. VI p. 403).

Wenn man die letztere Annahme auch für die wahrscheinlichere halten wird, so kann man dieselbe doch nicht als erfahrungsgemäss begründet hinstellen.

Ueber gelöste Basen ist noch weniger sicheres bekannt.

Mehrwerthige Verbindungen. Ueber deren Wanderung lässt sich, wie Hittorf's bekanntes Beispiel des Jodcadmiums und ähnlicher Verbindungen zeigt, a priori nichts vermuthen; durch Beobachtung aber ist für verdünnte Lösungen auch hier nichts bekannt. Man kann nun wieder probiren: also z. B. an die beobachteten Wanderungszahlen stärkerer Lösungen anschliessen, oder andererseits aus den Alkalichloriden die Beweglichkeit des Metalls in die Sulfate etc., diejenige des Chlors in die Chloride alkalischer Erden etc. einführen. Auf dem ersteren Wege kommt man zu dem Resultat, dass in verdünnter Lösung die einwerthigen Ionen eine grössere Beweglichkeit in Verbindung

mit zweiwerthigen haben müssten, als untereinander. Das zweite Verfahren führt zu einer starken Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen in verdünnten Lösungen.

Beide Folgerungen sind ja nicht ausgeschlossen. Aber dieselben doch gewissermaassen in die Luft hineinzubauen, hat keinen Zweck. Ich will deswegen meine diesbezüglichen Versuche nicht mittheilen.

5. Der parallele Gang der molecularen Leitvermögen einwerthiger Salze.

Bei den verdünnten und mässig concentrirten Lösungen der Alkali-Chloride hatte sich ausser dem Additionssatze noch ergeben, dass die moleculare Leitfähigkeit derselben durch die gleiche Aenderung der Concentration sehr nahe dieselbe Aenderung erfährt. Dass diesem Verhalten die sämtlichen einwerthigen Salze mit einiger Annäherung sich anschliessen, auch wenn die absoluten Leitvermögen recht verschieden sind, zeigt sich an allen bekannten Beobachtungen. Meine Curven (l. c.) z. B. lassen das ersehen — wobei zu bemerken ist, dass die Curve von KNO_3 nach der Berichtigung (p. 397) sich viel besser anschliesst, als früher.

Ostwald's¹⁾ und Walden's Zahlen zeigen zwischen $m = \frac{1}{1024}$ und $\frac{1}{64}$ bei den Chloriden, Bromiden, Iodiden auch Fluoriden von Kalium, Natrium und Lithium bis auf Abweichungen, die innerhalb der Beobachtungsfehler liegen, denselben Abfall. Bei den Nitraten, Chloraten und Perchloraten ist der Abfall im Durchschnitt für K etwas grösser, für Li etwas kleiner als für Na, aber nicht regelmässig, und keineswegs um so viel, dass etwa constante Quotienten herauskämen.

Loeb und Nernst sind geneigt (l. c. p. 959), für ihre Beobachtungen an einwerthigen Silbersalzen „innerhalb der Grenzen, welche die Beobachtungsfehler kaum überschreiten“, constante Quotienten anzunehmen. Auch dem kann ich aber nicht zustimmen. Nach dem Gange der Differenzen zu schliessen, sind wohl von ihren längeren Beobachtungsreihen am wenigsten

1) Ich beziehe mich dabei auf die in der Allg. Chemie 2. (1) p. 732 ff. mitgetheilten Zahlen Ostwald's und nicht auf diejenigen in dem dort citirten Aufsätze, welche grossentheils anders lauten.

durch Fehler beeinflusst salpetersaures und pseudocumolsulfonsaures Silber. Ich schreibe die beiden Reihen mit ihren Differenzen und Quotienten untereinander. Die ersteren sind fast constant, die letzteren zeigen einen erheblichen Gang.¹⁾

$m =$	0,0008	0,0015	0,003	0,007	0,015	0,025
$\text{AgNO}_3 \cdot 10^8 \lambda =$	1232	1221	1206	1188	1153	1126
$\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_{11}$	836	826	813	791	762	734
Differenz	396	395	393	397	391	392
Quotient	1,474	1,478	1,484	1,501	1,513	1,534

In Ostwald's bekannten Beobachtungen an 44 organischen Natriumsalzen ist ebenfalls „die Zunahme der Leitfähigkeit für gleiche Verdünnung sehr nahe gleich.“²⁾ Früher hatte Ostwald vermuthet, dass dieselbe „ein constanter Bruchtheil der Leitfähigkeit zu sein scheint.“³⁾

Die Frage nach dem diesbezüglichen Verhalten ist offenbar von Bedeutung für die Anschauung über das Wesen der Leitung in den gutleitenden Electrolyten. Die letztgenannte Antwort würde in der Auffassung von Arrhenius darauf deuten, dass bei gleicher Verdünnung der Dissociationsgrad verschiedener Electrolyte ungefähr gleich sei. Die andere lässt sich nicht so einfach in die Dissociationstheorie gebräuchlicher Form einpassen. Es ist aber evident, dass sie mit der Erfahrung, wenn auch nicht exact, so doch sehr viel besser stimmt, als die Annahme constanter Quotienten.

Zum Beweise will ich noch ein Beispiel geben, wo dies besonders auffällig ist, nämlich das Natriumacetat⁴⁾, verglichen mit Kaliumacetat, Chlornatrium und Chlorkalium.

1) Ihre Reihe für AgNO_3 stimmt mit der meinigen erheblich besser, als nach dem von ihnen gegebenen Vergleich. Ich habe meine Reihe auf die Concentrationen und die Temperatur bei Loeb und Nernst reducirt und die Abweichungen überall kleiner als $\frac{1}{2}$ Proc. und ihre Quadratsumme sechsmal kleiner gefunden, als dort herauskommt.

2) Ostwald, Allg. Chemie 2. (1) p. 693. 1893. Ich füge hinzu, dass auch diese Beobachtungen sich nach der Formel $\mu = \mu_\infty - B \cdot m^{1/2}$ nahe darstellen lassen, wobei also B eine gemeinsame Constante ist.

3) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Ch. 1. p. 105. 1887.

4) Der Zweck der Beobachtungen war eine Untersuchung des Temperatureinflusses und ich will die Zahlen (f. S.) nicht für sehr genau ausgeben. Sie genügen aber für die vorliegende Vergleichung. Dazu bemerke ich, dass ich die Angabe von Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Ch. 4. p. 99. 1889), dass der Temperaturcoefficient schon bei sehr grosser

	$m = 0,0002$	0,001	0,01	0,1	0,5
KCl $10^3 \lambda =$	1209	1193	1147	1047	958
NaCl	1022	1008	962	865	757
KC ₂ H ₃ O ₂	929	919	879	784	671
NaC ₂ H ₃ O ₂	713	696	656	573	462
Differenz gegen KCl	496	497	491	474	496
„ „ NaCl	309	312	306	292	295
„ „ KC ₂ H ₃ O ₂	216	223	223	211	209

Unter den Verbindungen einwerthiger mit zweiwerthigen Ionen findet sich der *beiläufige* Parallelismus von λ zum grossen Theil bekanntlich ebenfalls. Zahlenvergleichen ergeben denselben aber viel unvollkommener. Bei den Alkalisulfaten z. B. kommen eher constante Quotienten, als constante Differenzen heraus. Walden's Magnesiumsalze verhalten sich sehr unregelmässig ungleich, sowohl diejenigen mit einbasischen, wie noch vielmehr diejenigen mit zweibasischen Säuren, wo z. B. einmal zu einem doppelt so grossen Leitvermögen eine halb so grosse Differenz gehört.

Als interessant zu erwähnen ist hier aber noch Ostwald's Regel, dass der Abfall bei Natriumsalzen genähert der Werthigkeit der Säure proportional ist.

6. Die absoluten Geschwindigkeiten einiger Ionen.

Tab. VI vervollständigt bez. verbessert meine früher berechneten Zahlen¹⁾ nach dem jetzigen Stande der Kenntnisse. Sie enthält die Geschwindigkeiten der Ionen, wenn in der Lösung das Potentialgefälle 1 Volt/cm herrscht.

Die Leitvermögen k oder $k/m = \lambda$ sind im Vorigen auf Quecksilber bezogen. Demnach ist $1,063 k$ auf Ohm bezogen und 1 cm^3 der Lösung hat den Widerstand $1/(10630.k)$ Ohm. Hierin erzeugt 1 Volt also den Strom $10630.k$ Amp.

Ein Amp. scheidet $0,001118 \text{ g Silber/sec}$ oder allgemein $0,001118/107,9 = 0,00001036 \text{ g-Aequ./sec}$ aus; der obige Strom also $0,00001036 \cdot 10630.k = 0,1102.k \text{ g-Aequ./sec}$.

1 cm^3 Lösung enthält aber $m/1000 \text{ g-Aequ.}$ Wenn

Verdünnung steige, nicht bestätigt gefunden habe. Nach meiner Erfahrung hält derselbe sich etwa bis zur Concentration zehntelnormal merklich constant, wenn nicht sogar anfangs eine, allerdings sehr kleine, Abnahme vorhanden ist, und beginnt erst dann langsam zu steigen.

1) F. K., Wied. Ann. 6. p. 201. 1879.

0,1102. k von diesen in 1 sec an den Endflächen frei werden, so ist also die mittlere gegenseitige Geschwindigkeit der Ionen in der Stromrichtung

$$U + V = 0,1102 \cdot k \cdot \frac{1000}{m} = 110,2 \cdot \lambda \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Die Einzelgeschwindigkeiten erhält man mit Hülfe der Hittorf'schen Zahl n

$$U = 110,2 \cdot \lambda \cdot (n - 1) = 110,2 \cdot u \quad \text{für das Kation,}$$

$$V = 110,2 \cdot \lambda \cdot n = 110,2 \cdot v \quad \text{für das Anion,}$$

wo u und v die auf Quecksilber bezogenen „Beweglichkeiten“ bedeuten.

Tabelle VI.

Ionengeschwindigkeiten für die Scheidungskraft 1 Volt/cm bei 18°,
ausgedrückt in 10^{-6} cm/sec.

m	KCl			NaCl			LiCl			HCl		
	$U + V$	U	V	$U + V$	U	V	$U + V$	U	V	$U + V$	U	V
0	1350	660	690	1140	450	690	1050	360	690	3900	(3200)	(700)
0,0001	1335	654	681	1129	448	681	1037	356	681	—	—	—
0,001	1313	643	670	1110	440	670	1013	343	670	3830	(3140)	(690)
0,01	1263	619	644	1059	415	644	962	318	644	3760	(3080)	(680)
0,03	1218	597	621	1013	390	623	917	298	619	3710	(3040)	(670)
0,1	1153	564	589	952	360	592	853	259	594	3570	(2927)	(643)
0,3	1088	531	557	876	324	552	774	217	557	3400	(2788)	(612)
1	1011	491	520	765	278	487	651	169	482	3061	(2510)	(551)
3	911	442	469	582	206	376	463	115	348	2217	1774	443
5	—	—	—	438	153	285	334	80	254	1563	1188	375
10	—	—	—	—	—	—	117	25	92	661	410	251

m	AgNO_3			$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$			$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$			$\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$		
	$U + V$	U	V	$U + V$	U	V	$U + V$	U	V	$U + V$	U	V
0	1200	570	630	1270	—	—	1220	—	—	—	—	—
0,0001	1188	562	626	1240	—	—	1190	—	—	—	—	—
0,001	1176	555	621	1202	—	—	1147	—	—	1010	—	—
0,01	1120	529	591	1108	—	—	1063	—	—	670	—	—
0,03	1064	502	562	1034	403	631	993	—	—	475	190	285
0,1	977	462	515	948	366	582	905	290	615	306	74	232
0,3	861	409	452	852	321	531	816	258	558	214	16	198
1	699	351	348	725	261	464	697	216	481	156	—16	172
5	498	271	222	536	177	359	510	148	362	99	—27	126
3	385	—	—	—	—	—	367	97	270	—	—	—
							110	23	87	—	—	—

26*

<i>m</i>	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$			$\frac{1}{2} \text{CuSO}_4$			$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$			$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3$		
	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>
0	1400	(700)	(700)	1240	—	—	4100	—	—	1580	—	—
0,0001	1377	(691)	(686)	1169	—	—	—	—	—	—	—	—
0,001	1329	(667)	(662)	1046	—	—	—	—	—	1388	—	—
0,01	1209	(607)	(602)	743	—	—	3690	—	—	1193	—	—
0,03	1110	557	553	591	218	373	2760	2180	580	1089	755	334
0,1	988	496	492	462	167	295	2301	1818	483	968	607	361
0,3	870	436	434	363	126	237	2125	1700	425	864	498	366
1	740	370	369	265	80	185	2037	1691	346	727	413	314
3	—	—	—	165	43	122	1707	1417	290	569	340	229
5	—	—	—	—	—	—	1988	1125	268	444	273	171
10	—	—	—	—	—	—	716	523	193	186	126	60
20	—	—	—	—	—	—	154	92	62	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	38	—	—	—	—	—

Die λ , aus denen $U + V$ berechnet ist, sind aus meinen Tabellen¹⁾, für CdJ_2 , aus denen von Grotrian und Werschoeven und für CaCl_2 , aus einer Beobachtung von Hrn. Mac Gregory für 18° entnommen.

Die geklammerten Werthe unter HCl und K_2SO_4 sind unter der nicht bewiesenen Annahme berechnet, dass die Ueberführungszahlen der verdünnten Lösung constant sind (0,18 und 0,498). Die Geschwindigkeit des Kaliums würde hiernach in Verbindung mit SO_4 grösser sein, als mit Cl etc., während sie in concentrirter Lösung kleiner und für 0,01 ebensogross wäre. Ich wiederhole, dass die Annahme zu Grunde liegt, das Wasser wirke nicht mit.

Sämmtliche Geschwindigkeiten nehmen mit wachsender Concentration ab, nur bei K_2CO_3 kommt nach den Ueberführungszahlen von Kuschel heraus, dass V_{CO_3} bei etwa $m = 0,2$ ein Maximum habe. Kuschel's Zahlen liegen auf einer regelmässig verlaufenden Curve und seine immer doppelt ausgeführten Analysen stimmen gut untereinander. Das Resultat ist ein Unicum.

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 195. 1885. Andere $U + V$ kann man aus den ebendort oder den in Ostwald's Allg. Chemie (1), 2. p. 722 ziemlich vollständig gegebenen Zahlen durch Multiplication mit 110,2 berechnen. Im letzteren Falle aber hat man die auf das *Molekül* bezogenen μ der zweiwerthigen Verbindungen zuerst durch 2 zu dividiren.

7. Grenzwerthe für unendliche Verdünnung.

Die Anfangswerthe für $m = 0$ (Tab. VI) habe ich so gut wie möglich graphisch und im Anschluss an die Formeln (1) und (2) (p. 394) extrapolirt. Vermuthlich sind diejenigen für die einwerthigen Salze nahe richtig, die für mehrwerthige lassen sich weniger verbürgen. Schwefelsäure und Kaliumcarbonat können nur geschätzt werden (unter der Annahme, dass die bekannte anfängliche Depression eine secundäre Erscheinung ist).

Um der Vollständigkeit willen sollen einige andere Körper mit den Werthen, die ich für die wahrscheinlichsten halte, angereicht werden (Tab. VII). Da, wo Andeutungen über das Wanderungsverhältnis vorliegen, zerlege ich in die Bewegung der beiden Ionen.

Die ersten Spalten beziehen sich auf $Hg = 1$. Die anderen geben die absolute Geschwindigkeit der Ionen gemäss § 6.

Angereicht sind die Ostwald'schen Bestimmungen für die Natriumsalze der Fettsäuren. Ich habe die Grenzwerthe aus den Gehalten $m = \frac{1}{1024}, \frac{1}{512}, \frac{1}{256}, \frac{1}{128}, \frac{1}{64}$ durch Addition der Zahlen 3, 4, 5, 6, 4, 8, 2, 10, 2 zu den einzelnen $\mu \cdot 10^7$ abgeleitet. Ostwald (Allg. Chemie 2 (1) p. 693) gibt als ungefähre Correctionen 2, 4, 6, 8, 10. Die obigen, dem gleichmässigen Abfall von μ mit $m^{1/2}$ angepasst, sind wohl etwas genauer und in der That wird durch sie die Uebereinstimmung der Einzelwerthe eine recht gute. (Vielleicht sollte man alle Correctionen noch um 1 erhöhen.) Der Mittelwerth ist dann von den Ostwald'schen 25° durch Division mit $(1 + 0,0250 \cdot 7)$, welche Correction ich für Natriumacetat fand, auf 18° reducirt worden.

Ferner macht Tab. VII Gebrauch von einigen Silbersalzen der Hrn. Loeb und Nernst (l. c. Tab. V und VIII). Die Verfasser haben ihre Beobachtungen bis $m = 0,0008$ hinunter mit Hülfe meiner Beobachtungen an Silbernitrat auf den Grenzwert reducirt. Dabei haben sie für $AgNO_3$ 1075 genommen. Statt dessen möchte ich 1090 vorziehen. Die Curve scheint an einer anfänglichen Depression zu leiden, welche vielleicht an Silbersalzen leicht eintritt.¹⁾ Ich habe mir also

1) Hr. Mac Gregory hat an Silberacetat sogar dieselbe Erscheinung wie an Säuren und Basen gefunden.

erlaubt, die Werthe von Loeb und Nernst um $\frac{1}{70}$ zu vergrössern.

Tabelle VII.

Grenzwerte für unendliche Verdünnung bei 18°.

(* nach Loeb und Nernst; o nach Ostwald.)

	$\left(\frac{k}{m}\right)_o \text{ od. } \lambda_\infty$	u_o	v_o	$U_o + V_o$	U_o	V_o
	$10^{-7} \times$	$10^{-7} \times$		$10^{-5} \times$	$10^{-5} \times$	
KCl	123	60	63	135	66	69
NaCl	103	41	62	114	45	69
LiCl	95	33	62	105	36	69
NH ₄ Cl	122	60	62	134	66	68
HCl	353	290	63	390	320	70
KJ	123	60	63	135	66	69
KNO ₃	118	60	58	130	66	64
NaNO ₃	98	40	58	108	44	64
AgNO ₃	109	52	57	120	57	63
HNO ₃	350	(290)	(60)	385	(320)	(65)
KClO ₄	115	(61)	(54)	127	(67)	(60)
KC ₂ H ₃ O ₄	94	63	31	103	69	34
NaC ₂ H ₃ O ₄	73	41	32	80	45	35
KOH	222	58	165	245	64	181
NaOH	201	36	165	221	40	181
*AgClO ₄	103	51	52	113	57	57
*AgClO ₃	106	52	54	117	57	60
*AgC ₂ H ₃ O ₄	83	53	30	92	58	34
*AgC ₂ O ₄ SH ₁₁	73	52	21	80	57	23

	λ_∞	$U_o + V_o$		λ_∞	$U_o + V_o$
	$10^{-7} \times$	$10^{-5} \times$		$10^{-7} \times$	$10^{-5} \times$
BaCl ₂	115	127	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	374	410
CaCl ₂	111	122	$\frac{1}{2}$ K ₂ CO ₃	142	158
ZnCl ₂	104	115	$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	116	128
Ba(NO ₃) ₂	112	124	o NaCHO ₂	85,8	94,5
K ₂ SO ₄	127	140	o NaC ₂ H ₃ O ₄	74,9	82,4
Na ₂ SO ₄	107	118	o NaC ₂ H ₃ O ₄	71,5	78,7
Li ₂ SO ₄	98	108	o NaC ₂ H ₃ O ₄	68,4	75,3
MgSO ₄	108	119	o NaC ₂ H ₃ O ₄	66,7	73,4
ZnSO ₄	108	119	o NaC ₂ H ₁₁ O ₂	65,6	72,2
CuSO ₄	112	124			

Die verschiedenen für dasselbe einwerthige Element erhaltenen Beweglichkeiten stimmen, der unabhängigen Wanderung Genüge leistend, hinreichend mit einem Mittelwerthe (Tab. VIII). Ueber die zweiwerthigen Elemente wird man ohne die directe Kenntniss der Hittorf'schen Zahl für sehr

verdünnte Lösungen nicht wagen dürfen, etwas auszusagen. Auffällig ist die ungefähr gleiche Differenz der Sulfate von K, Na, Li und der Chloride oder Nitrate, welche $v_0 = 66$ für $\frac{1}{2} \text{SO}_4$ anzeigen würde. Dass $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl}$ damit nicht stimmt, kann an der Unsicherheit der Ableitung von deren Grenzwerten liegen. Letztere könnte auch für die Carbonate die grössere Abweichung bedingen.

Aber man darf sich nicht verhehlen, dass man sich bei den mehrwerthigen Körpern einstweilen auf einem ganz hypothetischen Gebiet befindet.

Die electrolytische Reibung in mechanischem Maass. Meine früher gegebenen Zahlen (l. c. p. 206) werden ebenfalls durch die neuen Werthe des Ohm und des electrochemischen Aequivalents und, in verdünnten Lösungen, durch deren jetzt besser bekannte Leitfähigkeiten abgeändert.

Der Strom 1 Amp. gibt 0,00001036, der Strom 1 C. G. S. also 0,0001036 g-Aequ./sec., d. h. mit 1 g-Aequ. wandert die Electricitätsmenge $1/0,0001036 = 9653$ C.G.S. Durch das Potentialgefälle Volt/cm wird die Geschwindigkeit U bewirkt, durch das Gefälle 1 C. G. S. also $10^{-8} U$. Nach dem Ohmschen Gesetz gehört zur Geschwindigkeit 1 cm/sec., also das Gefälle $10^8/U$ C. G. S.

Die auf 1 g-Aequ. ausgeübte Kraft beträgt dann

$$P_A = 9653 \cdot 10^8 \frac{1}{U} \text{ Dyn. oder } \frac{9653 \cdot 10^8}{980600} \cdot \frac{1}{U} = 984000 \cdot \frac{1}{U} \text{ Kg-Gw.}$$

Auf jedes Gramm wird also, wenn A das Aequivalentgewicht des Ions ist, die Kraft ausgeübt

$$P_1 = 9653 \cdot 10^8 \frac{1}{A \cdot U} \text{ Dyn.} = 984000 \frac{1}{A \cdot U} \text{ Kg-Gew.}$$

Diese Kräfte werden also gefordert, wenn das Ion sich mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec bewegen soll. Z. B. auf 1 g Kalium in verdünnter Lösung ($A = 39,1$ $U_0 = 0,00066$) $984400/(39,1 \cdot 0,00066) = 38 \cdot 10^6$ kg-Gew. (Früher hatte ich $48 \cdot 10^6$ berechnet.)

u_0 ist die auf Quecksilber bezogene Beweglichkeit, U_0 die absolute Geschwindigkeit für das Gefälle Volt/cm; beide für unendliche Verdünnung, abgeleitet aus Tab. VII. Daneben stehen P_A und P_1 .

Tabelle VIII.

Beweglichkeit und electrolytischer Reibungscoefficient einiger Ionen
in unendlicher Verdünnung bei 18°.

	Hg = 1	$\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	Kg-Gewichte	
	$u_0 = 60 \cdot 10^{-7}$	$U_0 = 66 \cdot 10^{-5}$	$P_A = 15 \cdot 10^8$	$P_1 = 38 \cdot 10^8$
K				
Na	41	45	22	95
Li	33	36	27	390
NH ₄	60	66	15	83
Ag	52	57	17	16
H	290	320	3,1	310
Cl	$v_0 = 63 \cdot 10^{-7}$	$V_0 = 69 \cdot 10^{-5}$	14	40
J	63	69	14	11
NO ₃	58	64	15	25
ClO ₃	52	57	17	21
ClO ₄	54	60	16	16
C ₆ O ₅ SH ₁₁	21	23	43	21
CHO ₂	44	49	20	44
C ₂ H ₃ O ₂	33	36	27	46
C ₃ H ₅ O ₂	30	33	30	41
...
C ₆ H ₁₁ O ₂	24	26	38	33
OH	165	182	5,4	32

Strassburg, August 1893.

2. Ueber die Emission erhitzter Gase; von F. Paschen.

(Hierzu Taf. IX.)

Es ist bisher viel häufiger versucht und gelungen, Gase durch electriche Entladungen zur Emission zu bringen, als durch eine Erhitzung. Die wenigen Versuche, welche über die Emission von heissen Gasen angestellt sind, können theilweise nicht als beweisend angesehen werden, theilweise ergeben sie durchaus kein negatives Resultat.

Die Versuche von Hittorf¹⁾ und Siemens²⁾ beschäftigen sich mit einem glühenden Gasbehälter von einigen Centimetern (Hittorf) oder $2\frac{1}{2}$ m (Siemens) Länge. In beiden Fällen konnte kein Leuchten der Gase in den Behältern wahrgenommen werden. Bei Hittorf befand sich Luft in einer Platinröhre, die im Bunsenbrenner erhitzt ward, also höchstens eine Temperatur von ca. 1400° C. hatte. Siemens benutzte einen heisseren Ofen, der mit Luft und ausserdem noch mit Verbrennungsgasen (Kohlensäure und Wasserdampf) angefüllt war.

Es war aber auch gar nicht zu erwarten, dass ein Leuchten wahrnehmbar wurde, bei Hittorf's Versuch nicht, da, wie Hittorf selbst bemerkt, bei so dünnen Gasschichten auch keine Absorption bemerkbar ist. Nach Versuchen von Egoroff³⁾, Janssen⁴⁾ und Liveing und Dewar⁵⁾ ist die Absorption des Sauerstoffs in der Luft (Bande A im Sonnenspectrum) bei ocularer Beobachtung des Spectrums erst in Luftschichten von etwa 80 m Dicke bemerkbar. Reiner Sauerstoff unter Atmosphärendruck documentirt sich so nach Liveing und Dewar erst bei Schichten von 18 m Dicke.

Siemens hätte in seinem Versuch vielleicht etwas er-

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 587. 1879 u. 19. p. 73. 1883.

2) W. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.

3) Egoroff, Compt. rend. 101. p. 1044. 1885.

4) Janssen, Compt. rend. 101. p. 649. 1885; 102. p. 1352. 1886.

5) Liveing u. Dewar, Phil. Mag. p. 286. 1888; Proc. Roy. Soc. 46. p. 222. 1889.

halten können, wenn er unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln und mit empfindlichen Apparaten im Spectrum beobachtet hätte. Bezüglich des Sauerstoffs ist es sehr wohl denkbar, dass das Auge dies Gas nicht sieht, wenn es schwach beispielsweise mit der Farbe der langen Wellen der Banden *A* und *B* leuchtet. Die brechbareren Banden des *O*-Spectrums treten nach Liveing und Dewar in der Absorption schwerer auf, wären also auch in der Emission erst bei höheren Temperaturen resp. dickeren Schichten oder grösserer Dichte ¹⁾ zu erwarten.

Weiter ist zu berücksichtigen, dass der dem Auge zugängliche Spectralbezirk doch nur ein sehr kleiner ist, und dass infolgedessen damit, dass man die Gase nicht leuchten sieht, noch nicht bewiesen wird, dass sie nicht emittiren. Hittorf und Siemens haben aus ihren Versuchen einen solchen Schluss auch nicht gezogen. Doch werden diese älteren Versuche in allerneuester Zeit fast in solchem Sinne citirt.

Das Einzige, was man aus diesen Versuchen schliessen darf, ist das, dass Gase, wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bei höheren Temperaturen (bis 1500° C.) und in Schichten von Atmosphärendruck und einigen Decimetern resp. Centimetern Dicke für Wellenlängen, die dem Auge zugänglich sind, eine so geringe Emission besitzen, dass diese als Gesamtemission beobachtet, unmerklich ist. Schlüsse bez. des Phosphorescenzcharakters des Flammenlichtes, die Hittorf an seinen Versuch knüpft, sind wohl auf Grund nur dieses Versuches unberechtigt, weil Hittorf nicht dasselbe Gas, welches im Brenner leuchtet, in seiner Röhre hatte.

Bezüglich erhitzter Metaldämpfe kommt Hr. Pringsheim ²⁾ in zwei neuen Abhandlungen zu dem Schlusse, dass die „charakteristische“ Emission der Dämpfe durch eine blosser Erhitzung nicht hervorgebracht werden könne, sondern dass sich in allen Fällen, wo sie beobachtet wird, chemische Processe angeben lassen, welche geeignet sein sollen, die Emission zu erzeugen. Unter dem „charakteristischen“ Spectrum oder dem „Spectrallicht“ scheint Hr. Pringsheim nur

1) Die Intensität dieser Banden soll nach Janssen in der Absorption mit dem Quadrat der Dichte wachsen.

2) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. 428. 1892; 49. p. 347. 1893.

die gewöhnlich beobachteten Metalllinien zu verstehen z. B. beim Natrium die *D*-Linien. Die Pringsheim'sche Anschauung hätte aber keinen Sinn, wenn wir darunter etwas Anderes, als irgend ein discontinuirliches Spectrum verstehen sollten.

Mir scheint, dass die bisher von Hrn. Pringsheim beigebrachten Versuche weiter nichts beweisen, als dass chemische Processe, wie z. B. Reductionsvorgänge häufig sehr geeignet sind, die Emission zu verstärken. Dies ist nach vielen diesbezüglichen Versuchen von Lockyer¹⁾ und Liveing und Dewar²⁾ schon bekannt. Da die Temperatur des Ofens bei Hrn. Pringsheim höchstens diejenige der Bunsenflamme war, wahrscheinlich aber niedriger, so kann man sich eigentlich nicht wundern, wenn man hier erst eine reducirende Atmosphäre schaffen muss, wie sie im Brenner vorhanden ist, um kräftige Spectralreactionen zu erhalten.

Ob Hr. Pringsheim für den Metaldampf, der sich bei Natrium z. B. schon unterhalb der Rothgluth bildet und bei etwas höherer Temperatur ein charakteristisches Bandenspectrum gibt, auch chemische Processe als Ursache ansieht, sagt er nicht; doch kann Hr. Pringsheim seine Anschauung nur aufrecht erhalten, wenn er auch hierfür einen chemischen Process annimmt. Das continuirliche Spectrum des rothglühenden³⁾ Lithiumdampfes (p. 354 in der zweiten Abhandlung) sieht er dagegen wohl als Folge der Temperatur an.

Wenn ich Hrn. Pringsheim recht verstehe, so ist seine Meinung die, dass Gase oder Dämpfe durch blosse Erhitzung wohl ein continuirliches Spectrum emittiren können, dass aber erst chemische oder electriche Vorgänge nöthig sind, um die charakteristischen Schwingungen der Atome im Molecül hervorzurufen oder hervortreten zu lassen, welche sich als Linien oder Banden im Spectrum documentiren.

Für sehr dichte Dämpfe und einige Flammen, die unter besonderen Umständen brennen, ist es bekannt und auch wohl

1) Lockyer, Studium zur Spectralanalyse. Leipzig 1879. p. 68. Hier weist Lockyer auf die Nothwendigkeit der Anwesenheit von H hin, wenn man durch Erhitzung in einem Ofen z. B. Na zur Emission bringen will; das Na verschwindet sonst eben durch Oxydation.

2) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. 27. p. 132. 1878; 99. 1879.

3) P. 355 wird dieser Dampf als „weisglühend“ bezeichnet.

zu erklären, dass bei ihnen ein continuirliches Spectrum entstehen kann. Abgesehen hiervon ist nie ein continuirliches Spectrum bei Gasen beobachtet. Es ist ferner nicht einzusehen, warum bei Gasen unter dem Einflusse der Temperatur allein die Atome in den Moleculen die für sie charakteristischen Schwingungszustände (die für sie doch die leichtesten sein müssten), nicht annehmen sollen; und man sollte glauben, dass durch chemische und electriche Vorgänge eher eine Complication dieser Schwingungen herbeigeführt werde.

Da über die Art der Emission der Gase unter dem Einflusse der Temperatur allein bisher keine Beobachtungen vorlagen, fehlte das *experimentum crucis* für die Pringsheim'sche Auffassung. Doch muss seine Anschauung fallen, sobald für irgend ein Gas beobachtet wird, dass es allein infolge seiner Temperatur ein discontinuirliches Spectrum gibt.

Dafür, dass Gase durch chemische Einfüsse zur Emission eines discontinuirlichen Spectrums gelangen, führt Hr. Pringsheim die Flammen als Beispiel an. Bezüglich des bläulich oder anders gefärbten Flammenlichtes ist es wohl sicher, dass diese Anschauung, die von Hittorf¹⁾, E. Wiedemann²⁾ und H. Ebert³⁾ u. a. ausgesprochen ist, die richtige ist. Der einzige Beweis dafür, dass dieses Licht eine Phosphorescenzerscheinung ist, hervorgerufen durch den chemischen Process (Chemiluminescenz), scheint mir indessen nur der zu sein, dass man Flammen kennt, z. B. die CS₂-Flamme, in welchen dünne Drähte nur auf ca. 150° C.⁴⁾ erhitzt werden, und welche trotzdem ein reichliches und darunter sogar blaues Licht ausenden. Zwingend scheint mir aber auch dieser Beweis nicht, da die leuchtenden Molecüle trotzdem eine sehr hohe Temperatur haben könnten.

Aber dies ist nicht die einzige Emission der Flammen. Sie erscheint sogar geringfügig gegenüber derjenigen, welche Hr. W. H. Julius⁵⁾ entdeckt und untersucht hat, und welche

1) W. Hittorf, l. c.

2) E. Wiedemann, *§7*. p. 215. 1888.

3) H. Ebert, *Sitzungsber. Phys.-Med. Soc. Erlangen* **21**. p. 6. 1889; *Eder's Jahrb. f. Photogr. u. Reprod.* **5**. p. 592. 1891.

4) E. Pringsheim, *Wied. Ann.* **45**. p. 440. 1892.

5) W. H. Julius, *Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase*. Berlin 1890.

in einem discontinuirlichen Spectrum im Ultraroth besteht. Hier findet sich bei Weitem die grösste Energie der Flammenstrahlung vor. Hr. Julius fasst als Ursache dieser Emission ebenfalls den chemischen Process auf, der die charakteristischen Schwingungsperioden geweckt habe. Aber er hat hierfür keinen weiteren Beweis, als den, dass er diese Emission bei den Flammen findet. Auch Hr. Pringsheim citirt diese Emission als Beispiel einer chemischen Strahlung. Ich werde im Folgenden zeigen, dass dieses Beispiel nicht richtig ist, und dass gerade bei den Flammen, bei denen ein so lebhafter chemischer Process stattfindet, die Hauptemission diesem chemischen Process gar nicht unmittelbar entstammt, oder, dass dieser chemische Vorgang für die Hauptemission der Flammen von so untergeordneter Bedeutung ist, dass dieselbe Emission in ungeschwächtem Maasse bestehen bleibt, wenn man den chemischen Process ganz beseitigt.

Bezüglich der Gesamtemission der Gase durch eine reine Temperaturerhöhung sind nur wenige Versuche bekannt. Tyndall¹⁾ fand, dass Kohlensäure, Kohlenoxyd und mehrere andere Gase eine mit der Thermosäule bemerkbare Strahlung aussenden, wenn sie nur um eine rothglühende Metallkugel gestrichen und hierdurch erhitzt sind. Für Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff erhielt er unmerkliche Ausschläge.

Durch diese Versuche ist erwiesen, dass erhitzte Gase emittiren. Es fragt sich nur, welcher Art die ausgesandte Strahlung ist.

Auch W. Siemens²⁾ theilt einen Versuch mit, der die Wärmestrahlung heisser Gase beweist. Er erhält an einer Thermosäule eine Temperaturerhöhung, wenn er sie auf den Strom von Verbrennungsgasen richtet, die von einem Gasbrenner aufsteigen. Da die Strahlung dieser im Vergleich zu der eines in den Gastrom gehaltenen Platindrahtes sehr geringfügig war, hält Siemens es nicht für ausgeschlossen, dass bei seinem Versuche im Ofen auch Lichtstrahlung ausgesandt werde, die nur zu gering sei, um wahrgenommen zu werden. Uebrigens kann man bei dem Siemens'schen Versuche bez. der Wärmestrahlung der Verbrennungsgase nicht

1) J. Tyndall, Die Wärme als Art der Bewegung. p. 398. 1875.

2) W. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 312. 1888.

wissen, ob der chemische Process völlig ausgeschlossen war, da diese Emission der Gase in der Flamme durch chemische Vorgänge angeregt sein und dann in den Verbrennungsgasen noch nachklingen könnte.

Hr. Hutchins¹⁾ erhält in einer neuen Arbeit Ausschläge an einer Thermosäule, wenn er vor ihr einen ca. 100° C. heissen Luftstrom aufsteigen lässt. Er sichtet weiter diese Strahlung durch verschiedene Substanzen und findet, dass es sehr grosse Wellen seien, aus denen sich diese Strahlung zusammensetze. Einen Versuch, diese geringe Strahlung in ein Spectrum auszubreiten und so zu untersuchen, hält er für aussichtslos.

Es sollen im Folgenden Versuche beschrieben werden, in denen dieses Spectrum dargestellt und untersucht wird. Es zeigte sich dabei für einige Gase, dass sie allerdings durch blosse Temperaturerhöhung zur Emission des für sie charakteristischen discontinuirlichen Spectrums gebracht werden können.

Die Versuchsanordnung.

Die benutzte Spectralanordnung bestand aus einem Flussspathprisma P (Fig. 1) von 4,8 cm Kantenlänge, welches mir die Firma Zeiss in Jena aus ihrem Flussspathmateriale mit dankenswerther Bereitwilligkeit hat anfertigen lassen. Zwei Hohlspiegel S_1 und S_2 dienen dazu, das Spectrum darzustellen. Der Strahlengang des Lichtes, welches vom Spalt s kommt, ist in der Figur gezeichnet. Ein Linearbolometer B prüft das Spectrum. Die ganze Anordnung befindet sich auf einem Spectralapparate von Schmidt und Hänsch, der die Ablesungen bis auf 5" genau angibt. Eine automatische Vorrichtung V hält das Prisma immer im Minimum der Ablenkung, wenn es für irgend eine Wellenlänge so justirt ist. Die Hohlspiegel haben eine Oeffnung von 9 cm und eine Brennweite von 20 cm und sind durch Versilbern und Poliren von Concavlinen hergestellt. Ich ziehe die Spiegel den Linsen vor, weil man mit ihnen eine Focusdifferenz vermeidet und grössere Lichtstärke hat.

1) C. C. Hutchins, Am. Journ. of Sc. III (5) 43. p. 357. 1892.

Das Bolometer war ähnlich den Langley'schen angeordnet, nur dass die Hartgummidose mit den feinen Widerständen zunächst von einer dickeren Metalldose umgeben war. Die empfindlichen Widerstände bestanden in zwei einzelnen Streifen aus Platin, welche über der Petroleumlampe berusst waren. Sie hatten in dem vorzugsweise benutzten Bolometer eine Länge von 7 mm, eine Breite von 0,25 mm und eine Dicke von $\frac{1}{2000}$ mm. Sie waren aus dem Lummer-Kurlbaum'schen Platinsilberblech¹⁾ geschnitten und hatten je einen Widerstand von 8 Ohm. Die Erwärmung dieser dünnen Streifen unter dem Einfluss einer Strahlung ist nach 2" *völlig* beendet, wie ich mit einem Galvanometer fand, welches so rasch gedämpft war, dass es 2" nach Beginn eines Ausschlages wieder vollständig zur Ruhe gekommen war. Wenn dieses Galvanometer mit dem beschriebenen Bolometer verbunden ward, und eine Strahlung auf den empfindlichen Bolometerstreifen fiel, befand sich die Nadel des Galvanometers nach 2" wieder in völliger Ruhe und veränderte diese ihre Einstellung nachträglich nicht mehr.

Zu einigen Versuchen benutzte ich ein zweites Bolometer, dessen empfindliche Theile aus platt gewalzten Wollastondrähten bestanden, die etwa 0,038 mm breit waren. Dieses Bolometer hatte aber bei gleicher theoretischer Temperaturempfindlichkeit eine geringere Strahlungsempfindlichkeit.

Als Galvanometer diente das früher²⁾ eingehend von mir beschriebene, dessen Magnetsystem auf hohe Empfindlichkeit construirt war und zu diesem Zwecke aus nur 1 bis 1,5 mm langen Magneten bestand. Seine Rollen waren auf 15 Ohm geschaltet. Die Scala stand 2 m entfernt, bei welcher Entfernung sich noch die Zehntel Millimeter bequem schätzen liessen. Das Magnetsystem wurde je nach Bedarf bis zu einer vollen Schwingungsperiode (\sim) von 5" bis 10" astasirt. Die Scala bleibt bei solcher Astasirung während eines halben Jahres im Gesichtsfeld. Die ersten Ausschläge, die nach 3" resp. 7" beendet waren, galten als relatives Maass der

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Wied. Ann, 46. p. 204. 1892.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893; Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 13. 1893.

Intensität. Bei einer ganzen Schwingungsdauer von 10" gab das Galvanometer in der beschriebenen Anordnung 1 mm Ausschlag für die Stromstärke $3,3 \cdot 10^{-11}$ Amp. oder für 1 Mikropère 30 000 mm Ausschlag.¹⁾

Die äusserste theoretische Temperaturempfindlichkeit, welche ich bei den 0,25 mm breiten Bolometerstreifen benutzte, betrug etwa $0,0,5^{\circ}$ C. pro 1 mm Ausschlag. Benutzte man eine volle Periode von 5", so hielt dies Bolometer einen Hauptstrom von 0,02 Amp. aus und ergab dann bei constanter Strahlung das Mittel aus 4 Ausschlägen bis auf etwa 0,2 mm genau; 0,2 mm entsprechen dabei einer Temperaturänderung eines Bolometerzweiges um 4 Milliontel Celsiusgrade. Bei 10" Schwingungsdauer musste der Hauptstrom des Bolometers auf etwa 0,014 Amp. geschwächt werden, damit dieselbe Genauigkeit erreicht wurde. Die Empfindlichkeit war dann aber ca. 3 mal grösser. Nur selten bedurfte ich dieser Empfindlichkeit, die natürlich nur dann mit der genannten Genauigkeit verbunden war, wenn der Galvanometerplatz keinen Störungen ausgesetzt war. Da das Galvanometer auf den Holzdielen des Zimmers stand, und der Beobachtungsraum am Tage starken Erschütterungen ausgesetzt ist, konnte ich die genannte Genauigkeit nur Nachts erreichen. Die meisten der folgenden Messungen sind am Tage gemacht. Die Genauigkeit betrug dann etwa 0,5 mm.

Das leichte Magnetsystem leidet übrigens unter Erschütterungen im Vergleich zu schwereren Systemen nicht so viel mehr, wie man nach einer Bemerkung²⁾ der Hrn. du Bois und Rubens glauben könnte, wenn es nur gut gearbeitet und centrirt ist.

Es sei noch bemerkt, dass ich dasselbe, wie in dem früher beschriebenen Galvanometer mit einem Magnetsystem erreicht habe, welches doppelt so schwer ist und einen grösseren Spiegel tragen kann. Nach meinen früheren Auseinandersetzungen kommt es überhaupt zur Erreichung hoher Empfind-

1) Nach der Definition, welche die Hrn. du Bois und Rubens, Wied. Ann. 48. p. 248. 1893, für die Galvanometerempfindlichkeit geben, berechnet sich ungefähr $\mathcal{E}_g = 7800$ für mein Galvanometer.

2) Du Bois u. Rubens, Wied. Ann. 48. p. 247. 1893.

lichkeit gar nicht auf die Leichtigkeit des Systems, sondern auf möglichst kurze Magnete an. Ich habe dementsprechend je 26 von 1 bis 1,5 mm lange Magnete oben und unten auf einer Strecke von je 9 mm aufgeklebt. Dies System kann einen Spiegel von 0,4 bis 0,5 cm Durchmesser und 0,05 mm Dicke erhalten und leistet dann mit einem Gesamtgewicht von 11 mg doch dasselbe, wie das 5 mg schwere System meines früher beschriebenen Galvanometers. Die für die Magnete bestimmte Höhlung in den Rollen ordnete ich dann zweckmässig 10 mm lang und 2 mm breit in länglicher Form an, wie in Fig. 2 gezeichnet. Hier bedeuten *MM* die Magnete, *S* den Spiegel und *W* den Windungsraum.

Bezüglich weiterer Einzelheiten den bolometrischen Apparat betreffend verweise ich auf meine zwei früheren Aufsätze.¹⁾

Es kam darauf an, die Gase möglichst hoch erhitzt vor den Spalt zu bringen, dabei aber jegliche Strahlung von festen Körpern auszuschliessen. Ich erreichte meinen Zweck durch die folgende Einrichtung (Fig. 3). Vorne unterhalb des Spaltes und ihm parallel stand eine Platinröhre *s* von etwa 4 cm Länge und 3 mm innerem Durchmesser. Sie war aus einem Streifen Platinblech von 0,1 mm Dicke und 3 bis 4 mm Breite entstanden, den man spiralförmig um ein Glasstäbchen wickelte, sodass die einzeln Windungen der Spirale sich gerade nicht mehr berührten. Nach Entfernung des Glasstabes brachte man diese spirallige Röhre durch einen constanten electrischen Strom auf constante höhere Temperatur. Der Strom kam aus einer Accumulatorenatterie von 5,5 Volt Spannung und von 200 Amp.-Stunden Capacität und wurde durch Bügel aus dicken Nickelstangen regulirt. Vermittels einer in eine Spitze von passender Oeffnung ausgezogenen Glasröhre *G* leitete man den Gasstrom unten in die Röhre hinein. Es ist möglich, das Gas auf diese Weise auf mehr als 1000° C. zu erhitzen. Mit dieser Temperatur verlässt es die Röhre, wird aber oben schnell kühler. Man stellt nun die Röhre so hoch unter den Spalt, dass von dem glühenden Platin soeben keine Strahlung mehr zum Bolometer gelangt. Dann strahlt nur der Gasstrom, der die Röhre verlassen hat, zum Bolometer.

1) F. Paschen l. c. u. Wied. Ann. 49. p. 50. 1893.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 50.

27

Diese Anordnung hat den grossen Vorthail, dass nur sehr geringe Massen glühender fester Körper sich vor dem Spectralapparat und dabei doch intensiv erhitzte Gase sich vor dem Spalt befinden. Es ist ausserordentlich schwer, das Bolometer bei grösserer Empfindlichkeit in Ruhe zu halten, sobald grössere Massen glühender fester Körper, z. B. ein Ofen, oder wie ich anfangs benutzte, ein weiterer und längerer durch Brenner erhitzter Metallbehälter vor dem Apparate aufgestellt sind. Bei der angegebenen Anordnung brauchte ich nicht einmal einen Wasserschirm anzuwenden. Zwischen dem Gasstrom und dem Spalt genügte ein 3facher Metallschirm mit einer durch ein dickes metallenes Fallbrett verschliessbaren Oeffnung. Hat dieses Fallbrett immer die Temperatur der Bolometerstreifen, so kann sein Spectrum an keiner Stelle eine Temperaturerhöhung der Bolometerstreifen veranlassen. Diese Bedingung war genügend erfüllt.

Die Temperatur des Gasstromes nimmt schnell nach oben hin ab. Wir werden sehen, dass die Hauptstrahlung von den heissesten, also untersten Theilen herkommt. Die Temperatur des Gases lässt sich durch Regulirung des Stromes verändern, der die spiralige Röhre erhitzt. Sie hängt ausserdem von der Gasmenge ab, welche in der Zeiteinheit durch die Platinröhre geführt wird. Lässt man diese Gasmenge von 0 an wachsen, so nimmt die Strahlung, welche von dem Gase ausgesandt wird, zunächst zu bis zu einem Maximum, um von da an wieder zu sinken. Sie nimmt erst zu, weil die heisse Gasmenge zunächst wächst, und die Abkühlung des Gasstromes nach oben immer geringer wird. Sie nimmt dann wieder ab, weil bald bei stärkerem Gasstrom seine Temperatur niedriger wird, und weil ein Sinken in der Temperatur viel mehr ausmacht, als das Wachsen der Gasmenge, welches immerwährend stattfindet. Der Gasstrom wurde für eine bestimmte Temperatur der Spirale meistens so regulirt, dass der Strahlungsaus Schlag einen maximalen Werth erreichte. Dabei kühlten sich nur die 3 bis 4 untersten Windungen der Platinspirale sichtlich ab.

Es ist mir nur selten gelungen, den Gasstrom während einer Versuchsreihe völlig constant zu halten. Das Gas befand sich meistens in einem grösseren Gasometer unter stärke-

kerem Druck. Eine Schlauchklemme gestattete eine feinere Regulirung der austretenden Gasmenge. Durch eine zweckmässige Anordnung des Beobachtungsganges habe ich die Fehler möglichst zu vermeiden gesucht, welche durch eine Inconstanz entstehen. Die Temperatur des Gases liess sich durch die ausserordentlich klein gemachte Schmelzstelle eines geachteten Thermoelementes Platin | Platin-Rhodium (Drahtdicke 0,1 bis 0,14 mm) messen.¹⁾ Doch bietet diese Messung wegen der Veränderlichkeit der Temperatur im Gasstrome von oben nach unten und im Querschnitte nur einen sehr rohen Anhalt. Ausserdem erscheint es mir sehr zweifelhaft, ob die wenn auch sehr feine Schmelzstelle bei schwachem Gasstrome die Temperatur des Gases völlig annimmt, zumal der Gasstrom nur einen geringen Durchmesser hatte.

Liess man die Gasmenge, die pro Secunde durch die spiralige Röhre strömt, stetig von 0 an wachsen, und befand sich die Schmelzstelle des Thermoelementes innerhalb der obersten Windung der Spirale, so wuchs die angezeigte Temperatur zunächst bis zu einem maximalen Betrage und nahm dann erst wieder ab. Z. B. hatte die Schmelzstelle dort ohne Gas die Temperatur 1010° C. Diese Temperatur ist hervorgerufen durch die Strahlung der sie rings umgebenden weissglühenden Platinwindung und durch die sie umströmende heisse Luft, die von den unteren Theilen der Spirale aufsteigt. Liess man mehr und mehr Gas zu, so nahm die Temperatur der Schmelzstelle erst langsam und dann schneller höhere Temperaturen an bis zu einer Temperatur von 1160° C. Bei weiterer Gaszufuhr sank die Temperatur wieder. Da die Temperatur der Spirale selbst unten immerwährend abnahm, oben aber bis zu dem Temperaturmaximum constant blieb, resp. ein wenig abnahm, sicher aber nicht zunahm, so ist es nicht möglich, dass die Temperatur des Gases in der Spirale sich bei wachsender Gasmenge so verhielt, wie das Thermoelement angab. Die Gastemperatur am Orte der Schmelzstelle muss von Anfang an mindestens den Werth des angezeigten Temperaturmaximums gehabt haben. Die Schmelzstelle hat diese Temperatur wegen des schwachen Gasstromes

1) Vgl. F. Paschen l. c.

nur nicht angenommen. 1 mm über der Mitte des obersten Randes der Spirale erhielt ich ebenso folgende Temperaturangaben:

	ohne Glas	maximale Temperatur
Bei gleicher Temperatur der Spirale, wie oben	895° C.	1085° C.
Bei niederer " " " " "	605	775

An höheren Stellen über der Spirale wurden diese Differenzen viel grösser, weil hier ohne Gaszufuhr die Strahlung der Spirale weniger erwärmend wirkte. Aber für diese höheren Stellen kann man einwenden, dass sich das Gas erheblicher abkühlt, bis es dahin gelangt, wenn es in schwächerem Strome emporsteigt. Dieser Einwand ist für die Stelle innerhalb der Spirale nicht zu machen. Es ist wahrscheinlich, dass die Angaben des Thermoelementes auch dann noch zu niedrig sind, wenn der Gasstrom so regulirt ist, dass die Strahlung und die Temperaturangaben maximale Werthe erreichten. Beides findet ungefähr bei gleicher Gaszufuhr statt. Diese Schlüsse finden ihre Bestätigung in weiteren Beobachtungen über die Strahlung vgl. p. 436. Das Thermoelement wurde aus dem Gase entfernt, wenn man die Strahlung untersuchte.

Messungen.

Zu einer Aichung des ultrarothten Spectrums des Prismas bin ich bisher nicht gekommen, weil mir ein hierzu geeignetes Gitter fehlt. Nach der von E. Becquerel¹⁾ und neuerdings von Hrn. Rubens²⁾ benutzten Methode der Interferenz an einer planen Luftschicht hätte ich keine Aussicht, eine grössere Genauigkeit zu erreichen, als die Hrn. Rubens und Snow²⁾ bei ihrer Aichung eines Flusspathprismas.

Im sichtbaren Spectrum habe ich einige Aichungen vorgenommen. Ging das Licht im Minimum der Ablenkung durch das Prisma, dessen brechender Winkel $59^{\circ} 59' 15''$ betrug, so waren die Ablenkungen δ der Wellenlängen λ folgende. n bedeuten die

1) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (5) 10. p. 5. 1877.

2) H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 238. 1892; H. Rubens und B. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

Brechungsindices. In der letzten Spalte stehen die Brechungsexponenten, welche ich nach den Angaben der Hrn. Rubens und Rubens und Snow interpolire. Da sie mit meinen Messungen übereinstimmen, habe ich zunächst im Ultraroth die von ihnen bestimmte Dispersionscurve benutzt, um die Spectrometerablenkungen auf Wellenlängenmaass zurückzuführen. Die Temperatur betrug bei den Bestimmungen der folgenden Tabelle 18 bis 20° C.

Dispersion im sichtbaren Spectrum.

Spectrum	λ Ångström Einheiten	δ	n	
			Paschen	Rubens
Mn	4032	32° 13' 1"	1,44142	—
H	4340	32° 5' 19"	1,43987	1,4398
Mn	4458	32° 0' 17"	1,43885	1,4390
H	4861	31° 51' 49"	1,43713	1,4371
Tha	5349	31° 43' 1"	1,43535	1,4354
Na	5893	31° 35' 57"	1,43393	1,4340
Li	6708	31° 27' 59"	1,43231	1,4324

Die folgende Tabelle enthält für das Ultraroth eine ähnliche Zusammenstellung, wie sie sich nach den Beobachtungen von Rubens und Snow ergibt. In der Tabelle IV der Abhandlung von Rubens und Snow ist indessen ein kleines Versehen vorgekommen. Die dort unter α angegebenen Minimalablenkungen ergeben die Brechungsexponenten von $0,8 \mu$ an um 3 bis 4 Einheiten der letzten Decimale anders, als angegeben. Hr. Rubens schreibt mir auf eine diesbezügliche Mittheilung, „dass die Brechungsquotienten richtig sind, dass hingegen die Ablenkungen α . . . durch ein Versehen um $1\frac{1}{2}$ Minuten zu klein angegeben sind.“ Gleichzeitig sandte mir Hr. Rubens eine richtige Zusammenstellung zur Publikation an dieser Stelle. Diese Tabelle lasse ich hier mit denselben Bezeichnungen folgen, wie Tabelle IV der genannten Abhandlung. Als letzte Spalte füge ich die Ablenkungen δ hinzu, welche für den brechenden Winkel $59^\circ 59\frac{1}{4}'$ meines Prisma gelten.

Dispersion des Flussspathes.

(Berichtigung der Tabelle IV der Abhandlung von H. Rubens und B. W. Snow.)

 $k = 8,070 \mu$; a_1 ist 10. Ordnung; Brechend. Winkel = $59^\circ 59' 30''$.

Benennung	α	n	λ μ	δ
a_1	$31^\circ 20,5'$	1,4307	0,807	$31^\circ 20,3'$
b_1	$18,5'$	1,4303	0,850	$18,3'$
a_2	$16'$	1,4299	0,896	$15,8'$
b_2	$13,5'$	1,4294	0,950	$13,3'$
a_3	$12'$	1,4290	1,009	$11,8'$
b_3	$10'$	1,4286	1,076	$9,8'$
a_4	$7,5'$	1,4281	1,152	$7,3'$
b_4	$5,5'$	1,4277	1,240	$5,3'$
a_5	$3,5'$	1,4272	1,345	$3,3'$
b_5	$0,5'$	1,4267	1,466	$0,3'$
a_6	$30^\circ 57'$	1,4260	1,618	$30^\circ 56,8'$
b_6	$52,5'$	1,4250	1,792	$52,3'$
a_7	$47,5'$	1,4240	2,019	$47,3'$
b_7	$39,5'$	1,4224	2,303	$39,3'$
a_8	$30,5'$	1,4205	2,689	$30,3'$
b_8	$14,5'$	1,4174	3,225	$14,3'$
a_9	$29^\circ 47,5'$	1,4117	4,035	$29^\circ 47,3'$
c_1	$29'$	1,408	4,62	$28,8'$
b_9	$4'$	1,403	5,38	$3,8'$
c_2	$28^\circ 30'$	1,396	6,46	$28^\circ 29,8'$
a_{10}	$27^\circ 5'$	1,378	8,07	$27^\circ 4,8'$

Die Wellenlänge ist als Function der Ablenkung δ graphisch aufgetragen (Fig. 4). Aus der Curve, die durch gradlinige Verbindung der Beobachtungspunkte entsteht, habe ich dann für meine Messungen die Wellenlängen abgelesen.

Für die bolometrischen Messungen wurde das Prisma und das Bolometer so justirt, dass das Licht der D -Linien den empfindlichen Streifen ganz bedeckte, wenn es das Prisma unter dem Minimum der Ablenkung durchsetzte. Die Einstellung des Bolometerarmes am Spectrometer für die D -Linien diente dann als Nullpunkt für die Messungen. Der Spalt hatte eine Breite von 0,2 bis 0,25 mm, sodass eine Spectrallinie genau die Breite des Bolometerstreifen hatte. Diese Breite betrug im Spectrum $7'$.

Als Beispiel meiner Messungen will ich eine kleine Beobachtungsreihe ausführlich mittheilen, welche den Zweck hatte, die Lage eines gewissen Maximum im Spectrum heisser Kohlen-säure festzulegen.

Ganze Schwingungsdauer des Galvanometers 6". Bolometerstrom 0,020 Amp. Theoretische Temperaturempfindlichkeit des Bolometers 0,0,20° C. Spectrometereinstellung für die *D*-Linien 359° 18' 50". Temperatur des Gasstromes unterhalb des Spaltes 600° C., oberhalb 251° C. Bei Reihe I in folgender Zusammenstellung ging man im Spectrum zu wachsenden Spectrometerablenkungen vor, bei Reihe II sofort wieder zurück.

Spectrometer-		Strahlungsausschläge			
Einstellung	Ablenkung (Minimal-)	I		II	
		einzelne	Mittel	einzelne	Mittel
356° 53'	29° 10,3'	7,5 6,5	7,0	—	—
56	18,3	19,2 19,9	19,6	—	—
58	15,3	42,5 42,0	42,3	—	—
357° 0	17,3	75,1 77,5	76,3	83,0 80,0	81,5
2	19,3	183,8 180,9	182,4	126,9 125,3	126,1
4	21,3	165,5 170,5	168,0	173,5 169,0	171,3
6	23,3	190,0 199,5	194,8	196,0 194,0	195,0
8	25,3	195,0 191,5	193,3	189,8 189,5	189,7
10	27,3	174,0 169,0	181,5	173,9 165,5	169,7
12	29,3	147,5 149,0	148,3	146,5 145,3	145,9
14	31,3	111 115,8	113,4	114 108,5	111,3
16	33,3	70,5 70,5	70,5	—	—
16	33,3	73,0 65,8	69,4	—	—
18	35,3	36,6 37,9	37,3	—	—
20	37,3	37,4 19,5	19,1	—	—
22	39,3	18,7 10,8 10,0	10,4	—	—

Temperatur unterhalb des Spaltes 644° C., oberhalb des Spaltes 356° C., Spectrometereinstellung für die *D*-Linien 359° 18' 30".

Die Abweichungen der Zahlen voneinander sind lediglich der Inconstanz des Gasstromes zuzuschreiben. Es sind sehr viele Versuche verworfen, ehe eine solche Constanz erreicht wurde, wie im angeführten Beispiele. Die Abweichungen in den Temperaturangaben erklären sich leicht dadurch, dass die Schmelzstelle des Thermoelementes nicht immer genau an die gleiche Stelle des Gasstromes gesetzt wurde. Eine geringe Verticalverschiebung konnte solche Unterschiede verursachen. Ich hätte zwar die Einrichtung treffen können, dass die Schmelzstelle immer genau an den gleichen Ort zur Temperaturmessung geführt werden kann; aber die bessere Uebereinstimmung in den Zahlen, die ich dann erhalten hätte, wäre doch illusorisch gewesen. Die Curve, welche dieser Messung entspricht, findet sich auf Fig. 9, wo sie mit 622° bezeichnet ist.

Resultate und Folgerungen.

Ich habe untersucht: Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Die Luft kam aus einem Wasserstrahl-Trommelgebläse; der Sauerstoff war der im verdichteten Zustande käufliche, ebenso die Kohlensäure. Diese Gase strichen noch durch eine lange Chlorcalciumröhre, ohne dass diese indessen ihren Zweck vollständig erreicht hätte. Der Wasserdampf kam aus einem geschlossenen Blechgefäß mit siedendem Wasser, welches mit einem Bunsenbrenner erhitzt ward. Man regulirte die Gaszufuhr zu diesem Brenner so, dass gerade diejenige Menge Wasserdampf durch die Spirale strich, welche bei der Temperatur der Spirale einen maximalen Strahlungsausschlag hervorrief.

Resultate habe ich nur für Kohlensäure und Wasserdampf erhalten. Was im Spectrum von Luft und Sauerstoff an Ausschlägen vorhanden war, rührte nur von Kohlensäure- und Wasserdampfverunreinigungen her, wie nachher noch gezeigt werden soll.

Die Kohlensäure ist ausgezeichnet durch ein scharfes Emissionsmaximum, wie aus Fig. 5, Curve 1 ersichtlich ist. Die Temperatur der Schmelzstelle war für diese Curve unten im Gasstrom 954° C., oben 541° C., doch war die Temperatur des Gases an diesen Stellen wahrscheinlich

höher (vgl. p. 420 und 436). Dieses Maximum erstreckt sich von der Minimalablenkung $\delta = 29^\circ 10'$ bis $\delta = 29^\circ 35'$ und hat für die angegebene Temperatur seine höchste Stelle bei $\delta = 29^\circ 21,8'$. Die zweite Erhebung dieser Curve kann auch dem Wasserdampf angehören, der als Verunreinigung anwesend war, wie ein Vergleich mit dem Spectrum heissen Wasserdampfes (Fig. 5, Curve 2) lehrt. Diese Curve ist für H_2O von $900^\circ C.$ (unten), resp. $530^\circ C.$ (oben) erhalten.

Der Wasserdampf zeigt eine Reihe Erhebungen und darunter eine grössere. Die Lage dieser Erhebungen und die relative Intensität derselben (angenähert) stelle ich in folgender Tabelle zusammen.

Lage der Erhebungen in Spectrometer-Ablenkungen			Intensität des Maximum	Bemerkungen
von	bis	Maximum		
25° 12'	25° 25'	25° 19'	9	der CO_2 als Verunr. angehörig
25 35	27 10	25 40	13	
		26 45	22	
		27 1	39	
27 50	28 45	28 23	28	
29 20	29 30	29 23	6	
30 15	30 45	30 26,7	180	
30 45	30 57	30 51,8	23,5	
30 57	31 7	31 2	—	

{ geringe Erhebung auf dem abfallenden Aste des vorhergehenden Maximums

Liess man die Platinspirale bei derselben oder etwas höherer Temperatur glühen, ohne Gas hindurchzublasen, so ergab sich bei ca. zweimal grösserer Empfindlichkeit die Energiecurve 4, Fig. 12. Man sieht, dass die Luft, die infolge der Erhitzung von dem Platin aufsteigt, sowohl ihren CO_2 -Gehalt, als besonders ihren Wassergehalt durch geringe Erhebungen im Spectrum kundgibt. Die höchste Erhebung in diesem Spectrum erstreckt sich aber von $30^\circ 46'$ bis $31^\circ 17'$. Sie kann meiner Meinung nach nur herrühren von festen Körpern (Staub), die in der Luft suspendirt sind, oder von etwas Licht, welches von der Platinspirale herrührt und durch Reflexion zum Bolometer gelangt. Da diese Erhebung trotz zweifacher Empfindlichkeit nur 4 mm betrug, kam sie nicht in Betracht. Die Erhebung bei $31^\circ 2'$ im Spectrum des Wasser-

dampfes ist hierdurch allein nicht zu erklären, sondern gehört zum grössten Theile dem Wasserdampfe an.

Fig. 6, Curve 1 zeigt das Spectrum des Bunsenbrenners; wurde der Spectralapparat auf den Gasstrom gerichtet, der von einer ca. 4 cm hohen, entleuchteten Bunsenflamme aufstieg, und zwar auf den Gasstrom in einer Höhe von 4 cm über der äussersten, im dunklen Zimmer sichtbaren Spitze des Brenners, so ergab sich bei grösserer Empfindlichkeit Fig. 6, Curve 2. In der strahlenden Schicht dieser Verbrennungsgase wurde die Schmelzstelle des Thermoelementes ca. 980 bis 1057° C. heiss. Die beschriebenen vier Spectren der CO_2 , des H_2O der Bunsenflamme und der Flammengase des Gasbrenners stelle ich in folgender Tabelle zahlenmässig zusammen.

Minimal- ablenkung	Bunsen- flamme	Flammen- gase	CO_2	H_2O
23° 0'	0,5	—	—	1,4
10	0,8	—	0,6	1,8
20	0,8	—	1,0	0,8
30	0,5	—	1,0	0,6
40	0,9	—	1,1	1,0
50	0,9	—	0,6	0,7
24 0	1,7	—	1,0	1,4
10	2,0	0,6	1,0	1,5
20	2,8	0,5	1,0	2,3
30	3,0	0,4	1,0	2,3
40	3,5	0,7	0,8	3,0
50	4,2	1,2	0,9	3,5
25 0	4,7	1,8	0,9	4,5
10	6,0	2,9	1,0	7,0
20	7,5	4,2	1,0	9,0
30	6,5	3,7	1,0	9,0
40	7,5	3,9	1,0	12,8
50	7,6	4	1,2	13,2
26 0	7,8	3,8	0,8	12,5
10	8,7	3,8	1,0	13,2
20	10,3	4,2	1,0	15,2
30	11,3	4,0	1,0	15,5
40	13,6	4,4	1,2	20,3
50	14,2	6,2	1,3	21,2
55	15,2	7,9	1,4	23,8
27 0	14,8	7,5	1,9	28,0
10	7,8	4,7	1,1	18,0
20	3,8	2,2	1,1	6,0
30	5,5	2,0	1,8	6,0
40	6,5	2,2	1,5	9,0
50	9,2	4,4	1,8	15,0
28 0	12,3	6,1	1,2	21,0
10	16,2	7,5	1,0	25,5

Minimal- ablenkung	Bunsen- flamme	Fammen- gase	CO ₂	H ₂ O
28° 20'	20,3	8,3	1,7	28,0
30	21,3	7,1	2,1	25,8
40	22,4	6,3	1,2	19,8
45	24,0	5,2	1,0	16,0
50	28,6	4,4	2,4	12,8
29 0	67	4,0	6,6	8,3
5	185	8,0	8,3	6,3
10	315	29	96,5	5,5
12	417	64	161	5,0
15	611	129	335	5,1
18	795	224	506	5,7
20	889	291	621	5,9
21	890	316	659	6,0
22	888	345	660	6,1
23	849	348,3	657	6,2
25	723	344	590	5,8
28	470	240	446	5,5
30	319	165	350	4,5
35	95	49	97	3,5
40	18,7	7	17	2,3
45	7,2	2,2	6	2,3
50	6,0	1,4	3,8	2,6
30 0	12,0	1,0	3,8	3,8
5	20,0	1,9	3,6	5,4
10	45	4	3,3	9,3
15	122	10,2	4,2	15,8
20	261	32,2	20	65,0
23	340	58	58	133
24,	360	69,5	70	156
25,5	361,8	85,5	89	178,8
26,0	361,3	86,2	92,5	179,5
27,0	—	86,0	94	180
28	342	81,8	94	178,5
30	315,5	73,6	80	161
35	205	46	25,4	120
40	83	16,9	8,2	36
44	54	6,3	6,1	14
45	60	6,2	6,3	12
50	96,3	8,4	8,0	23,2
51,0	102,8	8,6	7,8	23,2
52,0	102,7	8,5	7,6	23,2
55	85,7	7,6	6,7	15,8
58	61,5	5,0	6,0	10,3
31° 0	52	4,3	5,5	9,5
3	45	2,9	5,2	8,3
5	36,7	2,2	5,0	6,8
10	11,7	0,5	3,8	4,7
15	3,0	0,1	3,2	3,2
20	0,8	—	3,0	2,0
30	0,5	—	1,0	1,5
40	0,8	—	1,0	1,0
50	0,8	—	—	0,8

Die Vergleichung dieser vier Spectren nach der Zusammenstellung und der Zeichnung lehrt, dass in der Flamme und ihren Verbrennungsgasen alle die Erhebungen vorhanden sind, welche in den Spectren heisser Kohlensäure und heissen Wasserdampfes einzeln auftreten. Ebenso habe ich sie im Spectrum einer Stearinkerzenflamme und dem ihrer Verbrennungsgase gefunden. Bezüglich der Abweichungen in der Lage der Curvengipfel verweise ich auf die weiteren Auseinandersetzungen, welche ich unten geben werde.

Das Platin hatte bei diesen Versuchen eine Temperatur von 1200 bis 1500° C. Es ist nicht ausgeschlossen, dass beide Gase bei dieser Temperatur bereits spurenweise zerfallen. Langer und V. Meyer¹⁾ finden für CO₂ bei 1700° C. erst Spuren einer Dissociation. Ebenso erhalten sie für Wasserdampf bei 1200° C. zwar eine sehr geringe, aber doch deutlich nachweisbare Spaltung. Man könnte also im Sinne von Hrn. Pringsheim einwenden, dass diese Dissociation die Ursache der Strahlung sei. Aber dieser Einwurf ist nicht berechtigt. Denn es ist nicht nöthig, so hohe Temperaturen anzuwenden, um die Emission der beiden Gase zu erhalten. Ich habe die Kohlensäureemission bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gefunden, dass die Intensität derselben mit fallender Temperatur continuirlich abnimmt, dass sie aber noch mit meinen Apparaten sicher nachweisbar ist, wenn der heisseste Theil des CO₂-Stromes die Schmelzstelle des Thermoelementes auf 73° C. erwärmt. Ebenso habe ich die Wasserdampfemission bis 280° C. herab verfolgt. Die Abnahme der Intensität des CO₂-Maximum und des höchsten H₂O-Maximum mit abnehmender Temperatur der Spirale zeigt folgende Zusammenstellung:

CO₂-Maximum.

$\delta = 29^\circ 22'$ Temperatur des Gases unten	Strahlung	$\delta = 29^\circ 22'$ Temperatur des Gases unten	Strahlung
842° C.	566	204,5° C	11,1
707	357	165	6,6
450	114	114	3,0
306	87		

1) Langer und V. Meyer, Pyrochem. Unters. Braunschweig, 1885; Berl. Ber. 18. p. 1501. 1885.

H ₂ O-Maximum.		CO ₂ -Maximum.		
$\delta = 30^\circ 27'$ Temp. unten	Strahlung	Temperatur		Strahlung
		oben	unten	
900° C.	146	120° C.	195° C.	20,3
638	25,4	103	154	9,5
496	5,6	88	119	6,2
400	2,1	48	78	1,2
284	0,6			

Wenn die Schmelzstelle des Thermoelementes unten im Gasstrom 300° C. heiss wurde, hörte der oberste und heisseste Theil der Spirale auf, im dunklen Zimmer mit dunkelrothem Lichte sichtbar zu sein. Erschien der untere Theil des Gasstromes 73° heiss, so war die Temperatur der heissesten Theile der Platinspirale 110 bis 120° C.

Bei diesen tiefen Temperaturen ist dasselbe continuirliche, für diese Gase charakteristische Spectrum da, wie im Bunsenbrenner bei 1460° C.

Es ist nicht möglich, noch eine Dissociation im gewöhnlichen Sinne anzunehmen, wenn CO₂ nur mit Platin von 120° in Berührung kommt. Da der Uebergang der Curven verschiedener Temperaturen in einander ein durchaus continuirlicher ist, schliesse ich, dass auch bei hohen Temperaturen nur die Temperatur der Molecüle das Entscheidende für die Emission ist.

Wir verlieren weiter das Recht, den chemischen Process der Verbrennung als nothwendige Bedingung für die Emission des Bunsenbrenners und seiner Verbrennungsgase anzusehen. Aus der Vergleichung der Spectren der Bunsenflamme und der ihrer heissen Verbrennungsgase, die von ihr aufsteigen, allein, können wir noch nicht schliessen, dass die Strahlungsmaxima mit dem chemischen Processe nichts zu thun haben. Die durch den chemischen Process im Brenner geweckten Schwingungsperioden könnten in den Flammengasen noch nicht ausgeklungen sein. Daher konnte Hr. W. H. Julius¹⁾, dem wir die vornehmste Kenntniss der Flammenspectra verdanken, und welcher für das Gas etwas oberhalb eines leuchtenden Flachbrenners dieselben Emissionsmaxima erhielt, wie für die Flamme selbst, noch keinen weiteren Schluss ziehen, als den,

1) W. H. Julius, l. c.

dass die Verbrennungsgase durch den chemischen Process zur Aussendung der ihnen eigenen Strahlungen gelangen. Was der chemische Process dabei zu thun hat, ist aus der Arbeit von Julius nicht ersichtlich; doch erscheint seine Mitwirkung als eine nicht nothwendige, wenn Julius findet, dass flüssiges Wasser ungefähr an derjenigen Spectralstelle eine stärkere Absorption ausübt, an welcher das stärkste Emissionsmaximum des Wassergases liegt, und wenn Hr. K. Ångström¹⁾ für kalte CO₂ eine Absorptionscurve findet, welche mit der Emissionscurve einer CO-Flamme, die Julius bestimmt hat, übereinstimmt.

Steigerte man die Temperatur der Spirale so hoch wie möglich, so war die Intensität des CO₂-Maximum im Spectrum des heissen Gases fast so gross, wie in dem der Bunsenflamme. Das Verhältniss dieser Intensitäten betrug dann etwa 6 : 8. Es besteht kein²⁾ Unterschied zwischen den Spectren des Brenners und dem der sehr heissen Gase. Es ist demnach am wahrscheinlichsten, dass die Gase im Bunsenbrenner aus derselben Ursache emittiren, nämlich infolge einer Erhitzung, und dass die Emission der Gase im Bunsenbrenner durch den chemischen Process nur insofern hervorgerufen wird, als die Moleculle der entstehenden Gase durch ihn ihre hohe Temperatur erhalten haben.

Die sämmtlichen Emissionsmaxima, die Hr. Julius entdeckt hat, sind aufzufassen als eine Emission der Verbrennungsgase lediglich infolge ihrer Temperatur. Da dieser Schluss sich bei zwei Gasen, die recht verschiedenartige Spectren geben, bewährt, ist er wohl als allgemeingültig anzusehen.

Die Emission des Wasserdampfes ist wohl als ein Bandenspectrum aufzufassen. Dagegen ist das Maximum der Kohlensäure so scharf, dass man im Zweifel sein kann, ob dasselbe eine Linie oder Bande ist. Die spectrobolometrische Methode ist noch zu wenig ausgebildet, als dass sie solche Fragen ohne weiteres beantworten könnte.

Eine scharfe Linie von der Breite des Bolometerstreifens erzeugt offenbar schon Temperaturerhöhungen, wenn sie mit ihren Rändern den Bolometerstreifen berührt. Erstreckt sich

1) K. Ångström, Wied. Ann. **36**. p. 715. 1889; Physik. Revue 1. p. 597. 1892.

2) Dies wird unten p. 440 noch näher discutirt.

also ein Maximum im Spectrum über die dreifache scheinbare Breite des Bolometerstreifens im Spectrum, so kann es eine Linie sein. Ist die Linie unscharf aus Emissionsgründen oder infolge von Einstellungsfehlern, so erstreckt sich ihre Wirkung über einen noch breiteren Spectralbezirk. Das Kohlensäuremaximum erstreckt sich über ca. $30'$, d. h. über etwas mehr, als die vierfache Bolometerstreifenbreite. Um zu entscheiden, ob es eine Linie ist, kann man so verfahren, dass man dasselbe Maximum mit einem schmaleren Bolometerstreifen und schmaleren Spalt untersucht. Erscheint das Maximum dann entsprechend schmaler, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es eine Linie ist.

Dies Verfahren ist nicht nur umständlich, sondern bringt noch den Uebelstand mit sich, dass der bolometrische Apparat unempfindlicher wird, wenn man den empfindlichen Streifen und den Spalt schmaler macht. Z. B. war es mir nicht möglich, mit dem 0,038 mm breiten Bolometerstreifen und ebenso engem Spalte die Untersuchung auszuführen. Eine Steigerung der Dispersion oder Vergrösserung des Bildes durch Anwendung von mehr Prismen oder von Spiegeln mit grösserer Brennweite hat wegen der damit verbundenen Intensitätsschwächung keine Aussicht auf mehr Erfolg. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit des Bolometers wäre also für spectralanalytische Zwecke von erheblichem Interesse.

Erst als ich den Spalt so weit verbreiterte, dass sein Bild die scheinbare Breite von ca. $2'$ im Spectrum (0,08 mm) hatte, konnte ich die Bunsenflamme untersuchen. Indem ich den 0,038 mm breiten Bolometerstreifen minutenweise im Spectrum entlang führte, erhielt ich die Fig. 7 Curve 1 wiedergegebene Curve. Curve 2 ist eine Energiecurve derselben Strahlung, welche mit dem ersten Bolometer und 7 Minuten breitem Spaltbilde erhalten war. Die Spaltbreiten für beide Curven finden sich in derselben Figur skizzirt. Wie man sieht, ergab der schmalere Spalt genau die gleiche Breite des Maximums. Danach ist das Maximum entweder eine aussergewöhnlich stark verbreiterte Linie, oder wahrscheinlicher eine Bande. Die spectrobolometrische Methode ist noch nicht genügend ausgebildet, um mehr zu ergeben.

Aus den früher erörterten Gründen, die unten noch er-

gänzt werden, haben wir keine Veranlassung, das Maximum der heissen Kohlensäure als etwas anderes anzusehen.

Das Spectrum der Bunsenflamme habe ich mit einem Rowland'schen Reflexionsplangitter und mit der früher von mir beschriebenen Spectralanordnung aufgenommen. Das Gitter war dasjenige des Heidelberger Institutes, welches l. c. näher beschrieben ist und ein continuirliches Spectrum in der dort Fig. 5 wiedergegebenen Weise zeichnet. Die Dispersion war bei $2\ \mu$ 50 mal grösser, als in dem Spectrum des Flussspathprismas. Doch kam nur eine zwanzigfache Dispersion zur Geltung, weil die scheinbare Breite des Spaltbildes und Bolometerstreifens im Spectrum 2,5 mal grösser waren. Das Gitter reflectirte infolge seines kleinen Strichabstandes längere Wellen als $3,3\ \mu$ nicht mehr.

Grössere Ausschläge im Bunsenflammenspectrum begannen erst bei $1,3\ \mu$. Das erhaltene Spectrum zwischen $1,3$ und $3,3\ \mu$ findet sich auf Fig. 8, die Erhöhungen entsprechen der Wellenlänge nach den im Prismaspectrum erhaltenen Erhebungen und tragen den Charakter von Banden. Die runden Maxima des Prismenspectrums erscheinen hier vielfach gezackt. Aber die grösseren Zacken können auch durch die Eigenthümlichkeiten des Gitters entstanden sein, wie ich l. c. gezeigt habe. Hätte man das Gitterspectrum allein aufgenommen, so könnte man nicht einmal wissen, ob nicht auch die Haupterhebungen selber nur durch die Eigenthümlichkeit des Gitters entstanden sind. Da ein sicher continuirliches Spectrum mit diesem Gitter aufgenommen (Fig. 5 l. c.) gerade bei $1,4\ \mu$, $1,8\ \mu$ und $2,7\ \mu$ hervortretende Zacken hat, muss auch das Gitterspectrum der Bunsenflamme erheblich durch die Eigenthümlichkeit des Gitters beeinflusst sein.

Das Spectrum der untersuchten heissen Gase zeigte sich etwas veränderlich mit der Temperatur. Die Hauptemission z. B. der CO_2 fällt unabhängig von der Temperatur immer auf den gleichen Spectralbezirk. Aber die höchste Erhebung der Energiecurve innerhalb dieses Spectralbezirktes rückt mit wachsender Temperatur wenig, aber deutlich nach längeren Wellen. Es handelt sich dabei höchstens um eine Verschiebung von nicht ganz der Breite des Bolometerstreifens. Diese höchst auffallende Erscheinung fand ich schon bei meinen

ersten Versuchen; aber der Gasstrom war zu inconstant, als dass ich sie mit Sicherheit hätte constatiren können. Sie veranlasste mich, alle Störungen möglichst zu vermeiden, viele Mühe auf die constante Herstellung des Gasstromes zu verwenden und schliesslich die Fehlerquellen meiner Apparate, die eine solche Erscheinung hätten veranlassen können, näher zu untersuchen.

Im Folgenden führe ich Messungen über das CO_2 -Maximum bei verschiedener Temperatur an. Sie sind in der Weise gemacht, dass der Gasstrom so constant wie möglich gehalten, und nur die Temperatur der Platinspirale variirt wurde. Weiter ist nichts während dieser Messungen verändert. Die Curven bei niederer Temperatur sind mit grösserer Bolometerempfindlichkeit beobachtet und nachher auf die gleiche Empfindlichkeit mit den anderen umgerechnet. Indessen stehen die Höhen der verschiedenen Curven untereinander nur angenähert in den richtigen Grössenverhältnissen, da die Constanz des Gasstromes von einer Curve zur anderen nicht controllirt ist. Es kommt hierauf nichts an, da die Temperaturen doch nicht bekannt sind.

Dagegen ist jede Curve in doppelter Weise beobachtet, indem man, wie im angeführten Beispiel p. 423, erst im Spectrum vorging und dann sofort wieder in symmetrischer Weise zurückging. Selbst wenn der Gasstrom sich dann verändert hätte, würde man durch geeignetes Mittelnehmen noch eine richtige Curve erhalten haben, wenn die Veränderung nur stetig vor sich ging. Innerhalb jeder der hier angeführten Curven aber war die Constanz ebenso, wie im angeführten Beispiele. Das Maximum jeder Curve ergab sich an gleicher Stelle, ob man die im Spectrum vorwärts oder rückwärts gehende Messung zu seiner Berechnung verwandte. Oder: Kam man auf eine vorher untersuchte Spectrometereinstellung zurück, so erhielt man genau genug dieselben Ausschläge wieder, wie vorher. Ich habe mehrere solche Curvensätze beobachtet. Alle ergaben genau das gleiche Resultat. Die Curven, welche den Zahlen der folgenden Tabelle entsprechen, finden sich Fig. 9. Sie sind bezeichnet nach der Temperatur, welche die Schmelzstelle unten im Gasstrome, also in seiner heissesten Partie unterhalb des Spaltes, annahm.

Das CO₂-Maximum bei verschiedener Temperatur heisser CO₂.

Minimal- ablenkung	Temperatur ° C.					
	unt.: 973 ob.: 453	710 440	622 305	330 290	158 115	110 95
29° 10'	56	18	4,8	1,1	—	—
12	118	74	10,3	1,9	0,3	—
14	186	81	20,0	3,6	0,4	—
16	317	146	41	10,8	0,8	—
18	444	214	74	20,8	1,6	0,1
20	548	262	109	32,0	2,7	0,3
22	579	307,5	141,3	43,5	4,5	1,0
24	549	308,3	148,6	49,9	6,0	1,4
26	493	285	141,4	49,2	6,1	1,9
28	417	234	123,0	43,4	5,3	1,8
30	331	187	101,3	35,3	4,6	1,6
32	239	130	71,0	26,0	3,3	1,1
34	193	81	44,0	17,2	2,1	0,7
36	119	36	21,3	9,3	1,1	0,3
38	43	21	11,4	4,7	0,6	0,1
40	23,5	12	6,3	2,5	—	—
Maximum bei $\delta =$	21,8	23,5	23,9	24,5	25,0	27,0

Nachdem die Inconstanz des Gasstromes eliminirt war, konnten noch verschiedene Umstände die Erscheinung bewirkt haben.

Bei hoher Temperatur kommt die Hauptstrahlung von dem unteren Theile des Gasstromes her und gelangt vorzugsweise durch die untere Spalthälfte zum Bolometer, erwärmt dieses also vorzugsweise auf einer Hälfte des empfindlichen Streifens. Bei niedriger Temperatur ist der Temperaturunterschied im Gasstrome geringer, sodass auch seine oberen Theile erhebliche Strahlungen aussenden und der Bolometerstreif besser auf seiner ganzen Länge erwärmt wird. Ist der Streif genau parallel den Spectrallinien, so hat dies keinen Einfluss. Bei einer Neigung gegen die Linien aber kann eine Erscheinung, wie die beobachtete, eintreten. Der Streif war so genau wie möglich parallel den *D*-Linien gestellt; doch lässt sich dies bei schmalem Spalte nicht vollkommen erreichen, weil das Bild des Spaltes (eine Linie) nicht genau gerade ist. Die grösste Abweichung, die so vorhanden war, betrug $\frac{1}{10}$ der Breite des Bolometerstreifens, d. h. 0,7'.

Blendete man nun den Gasstrom bis auf etwa 2 mm seiner untersten heissesten Partie ab, so konnte die erörterte

Verschiedenheit zwischen hoher und tiefer Temperatur wenigstens nicht mehr in dem Grade wirken, als wenn der ganze Gasstrom strahlte. Aber bei dieser Anordnung wurde die Verschiebung des Maximums mit wechselnder Temperatur nicht geringer. Ferner habe ich die untere Spalthälfte bedeckt, aber trotzdem die gleiche Verschiebung mit der Temperatur erhalten. Ich fand z. B. die folgenden Lagen der Maxima.

Der Gasstrom bis auf die unterste Partie abgeblendet		Untere Spalthälfte bedeckt	
Temp. unten: Maximum bei		Temp. unten: Maximum bei	
840	21,0'	803	21,3'
322	24,2'	398	23,8'

Zweitens konnte bei den kleinen Dimensionen des Spectralapparates und der Breite des Spaltes das Maximum möglicherweise verschoben erscheinen, wenn man die Lichtquelle nicht genau vor, sondern etwas zur Seite stellte, sodass die eine Spaltseite mehr als die andere beleuchtet war. Jedenfalls war dies zu untersuchen, wenn es auch bei der Anordnung der Spirale ausgeschlossen schien, dass der Gasstrom mit wechselnder Temperatur eine seitliche Verschiebung erlitt. Die Untersuchung ergab keine Aenderung in der Lage des Maximums, wenn der Gasstrom 5 mm nach rechts oder links aus derjenigen Stellung verschoben wurde, bei welcher die Strahlung am grössten war. Ich erhielt z. B. folgende Zahlen.

	δ des Max.
richtige Stellung.	23,8'
5 mm nach links verschoben	23,9
5 mm nach rechts „	24,5

Weitere Fehlerquellen, denen mein Apparat ausgesetzt sein konnte, vermag ich nicht zu finden. Es handelt sich nun darum, zu zeigen, welche Uebereinstimmung in der Lage des Maximums bei derselben Temperatur, aber verschiedenen Messungsreihen, vorhanden war. Ich führe dazu am besten die Resultate einer Reihe von Messungen über die Lage des Maximums im Spectrum heisser CO_2 an, bei welchen die Temperatur der Spirale immer ungefähr die gleiche war, die sich aber dadurch unterscheiden, dass zwischen ihnen die Spectrometeranordnung neu justirt war, dass der Spalt zur Hälfte bedeckt war etc. Bei einer Temperatur von 950°C . unten im Gasstrome ergaben sich z. B. so aus verschiedenen

Messungen 29° 22,0', 21,8', 22,0', 21,3', 21,0' (bei diesen zwei war der Spalt theilweise bedeckt), 21,9'; 21,9'.

Man sieht, dass diese Zahlen voneinander höchstens um 1' differiren, während eine Verschiebung bis zur Höhe von 5' beobachtet wurde.

Stellt man die Flamme eines Bunsenbrenners einmal vor den Spalt und dann tiefer und tiefer unter ihn, so kann man ebenfalls an den Flammengasen den Einfluss der Temperatur untersuchen. Ich fand so z. B. die folgenden Zahlen für die Lage des Maximums der CO₂-Strahlung der Flamme:

Flamme vor dem Spalt	} 29° 21,2'
Temp. ca. 1460° C.	
ca. 1 cm unterhalb	} 29° 21,5'
Temp. in d. Gasen 1200°	
ca. 5 cm unterhalb	} 29° 24,0'
Temp. = 870°	
ca. 7 cm unterhalb	} 29° 25,0'
Temp. = 578°	

Eine dritte Controlle erhält man, wenn man die Verbrennungsgase, die aus dem Cylinder eines Argandbrenners aufsteigen, bei verschiedener Flammenhöhe des Brenners untersucht. Diese Methode ergibt zugleich eine sehr constante Strahlung, wenn man das obere Ende des Cylinders nahe unter den Spalt bringt. Es wurden dabei z. B. folgende Zahlen erhalten:

Temp. der Gase vor dem Spalt: 1174° 1120 1090 1060 614 327 270
 Lage des CO₂-Maximums: 29° 23,3' 23,6 23,8 24,0 24,8 25,8 26,8

Drei der Curven, welche diese Zahlen ergeben, finden sich auf Fig. 10.

Vergleicht man nun die Zahlen für die Lage der Maxima, die nach diesen drei verschiedenen Methoden erhalten sind, so ergibt sich Folgendes:

Von der Temperatur der Bunsenflamme, 1460° C., bis zu einer Temperatur von 578° seiner Flammengase rückt das Maximum von 21,2' bis 25'; bei den Gasen über dem Argandbrenner von 23,3' bis 26,8', entsprechend einer Temperaturänderung von 1174° bis 270° C. Für den heissen CO₂-Strom rückt es ebenfalls von 21,8' bis 27' mit fallender Temperatur; aber die Temperaturangaben sind hier viel niedriger, als bei den Flammengasen. Bedenkt man aber, dass sich die Schmelz-

stelle bei der CO_2 in einem relativ schwachen Gasstrome von 3 bis 4 mm Durchmesser befindet, während sie bei den Flammengasen von einem starken Gasstrome von einigen Centimetern Dicke rings umgeben ist, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass die Schmelzstelle des Thermoelementes in dem schwachen und dünnen Gasstrome die Temperatur des Gases nicht völlig annimmt. Dieser Schluss steht im Einklang mit den Beobachtungen p. 420. Die Temperatur des strahlenden Gasstromes muss bei hoher Weissgluth der Spirale (ca. 1500°C .) ca. 1200°C . gewesen sein, als das Maximum bei $29^\circ 21,8'$ gefunden wurde. Dann reihen sich die Beobachtungen für die Kohlensäure in diejenigen für die Flammengase ein.

Ob die Kohlensäure mit mehr oder weniger Wasserdampf gemischt ist, ist für die Lage des Maximums gleichgültig. Z. B. ergab ein Versuch, bei dem man zugleich CO_2 und H_2O durch die Spirale blies, für das CO_2 -Maximum bei höchster Temperatur die Lage $21,9'$. Blies man dann nur CO_2 hindurch, so ergab sich bei sehr viel grösseren Strahlungsintensitäten ebenfalls die Lage $21,9'$. Das Gas wurde in beiden Fällen so regulirt, dass es ungefähr gleich heiss wurde und die Spirale gleich abkühlte.

Eine ähnliche Verschiebung mit der Temperatur erleidet das Hauptmaximum des H_2O -Spectrums. Aber es ist hier viel schwieriger zu constatiren, weil es mir erstens nicht gelungen ist, den Wasserdampfstrom so constant herzustellen, wie den CO_2 -Strom, weil zweitens die Intensität dieser Strahlung schwächer ist und man infolgedessen nicht zu so tiefen Temperaturen hinabgehen kann, wie bei CO_2 . Immerhin kann ich die Verschiebung auch hier behaupten.

In der folgenden Tabelle finden sich Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen, bei denen der Dampfstrom fast so constant war, wie bei der CO_2 .

Die Lage des Hauptmaximum des Wasserdampfes bei verschiedener Temperatur.

	30°	15'	20'	22'	24'	26'	28'	30'	33'	35'	38'
Temp.	1000	37,7	105,8	143,4	182,6	187,3	184,3	175,5	157,0	132,2	80,9
unten	750	29,8	69	94	107	109	108	98	78	57	35
	510	2,2	9,5	14	17,7	20	21,4	20,3	15,7	12,5	7,2

Diese drei Curven sind Fig. 11 aufgetragen. Die Maxima liegen folgendermaassen:

Temperatur	1000°	760°	510°
δ des Maximum 30° +	26,0'	26,4'	28,0'

Aehnlich, aber nicht so störungsfrei, verliefen eine Reihe weiterer Messungsreihen. Für hohe Temperaturen (900°) der Spirale fand sich das Maximum bei $\delta = 30^\circ 26,0', 27,3, 27,5, 26,4, 27,8$. Für niedere (500°) bei $\delta = 30^\circ 28,7, 28,0, 27,5, 30,3$.

Aus den Spectren heissen Wasserdampfes allein ist die Verschiebung nur eben ersichtlich. Nehmen wir aber die Strahlung des Bunsenbrenners und seiner Gase dazu, so wird sie deutlicher.

Im Bunsenbrenner liegt die höchste Stelle bei $30^\circ 25,5'$. In seinen 1000° heissen Flammengasen 2 cm über der Flamme bei 26,3'. In den Flammengasen über dem Cylinder des Argandbrenners liegt sie folgendermaassen:

Temperatur 1120	420
δ Maximum 27,0'	28,0'.

Bezüglich der Temperaturbestimmung des heissen H_2O -Dampfstromes sind dieselben Schlüsse zu ziehen, wie bei dem CO_2 -Strom. Die Lage dieses Maximums war unabhängig von der Menge Kohlensäure, die dem Wasserdampfe beigemischt war.

Man kann verschiedene Gründe für solche Verschiebung anführen. Z. B. eine einseitige Verschiebung der Linien in den Banden, oder ein Auftreten neuer Linien vorzugsweise an einer Seite der Bande. Diese Sache genauer zu untersuchen, ist mit dem Bolometer zur Zeit noch unmöglich. Dazu muss die spectrobolometrische Methode noch erheblich verfeinert werden.

Aehnliche Beobachtungen an Linien und Banden sind bisher nur wenige mitgetheilt. Liveing und Dewar finden ¹⁾, dass die Sauerstoffabsorptionsbanden *A* und *B* für flüssigen Sauerstoff zwar an derselben Spectralstelle liegen, wie für gasförmigen, aber eine andere Intensitätsvertheilung zeigen.

1) Liveing u. Dewar, Science, 23. September 1892.

Ferner liegen in der Zeichnung des Absorptionsspectrum des Wassers, welche H. Becquerel¹⁾ gibt, die von ihm mit A' , A'' und A''' bezeichneten Absorptionsstreifen nahe an der gleichen Spectralstelle, wie die gleichbenannten Streifen im Sonnenspectrum, welche also wahrscheinlich von gasförmigem Wasserdampf herrühren; aber alle drei erscheinen etwas nach kürzeren Wellen gerückt; vor allem schreibt Langley²⁾ über die von ihm entdeckten langwelligen terrestrischen Banden im Sonnenspectrum, z. B. X und Y , die bei 2,6 und 4, 4 liegen und wahrscheinlich durch die Absorption des Wasserdampfes und der CO_2 der Atmosphäre entstanden sind: „While the position of a line or band caused by light from the center of the sun is in the upper spectrum, unchangeable, in this extreme lower spectrum (if we could photograph it, like the upper, on cold and hot days, with high sun and with low), the absorption would be seen to increase, not symmetrically with the center of the band, but more on one side than another, so as to considerably modify the position of greatest absorption. This seems to be the explanation of a curious fact, which could not have been anticipated in advance of observation; that is, that the centers of several of these bands and lines are under some conditions found to be shifted to a recognizable extent, and hence their wave-lengths are, within certain limits, variable.“

Ausser der Beobachtung von Becquerel liegen noch mehrere vor, welche es wahrscheinlich machen, dass nahe dieselben Schwingungsperioden erhalten bleiben, wenn das Gas in den flüssigen Zustand gelangt. Julius findet eine Wasserabsorption nahe an der Stelle der stärksten Emission des Gases. Ångström erhält nahe gleiche Absorptionscurven für für Flüssigkeiten und ihre Dämpfe. Olszewski³⁾ und besonders Liveing und Dewar⁴⁾ erhalten dieselben Absorptionen im gasförmigen und flüssigen Sauerstoff.

Im Folgenden gebe ich eine Uebersicht über die

1) H. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **30**. p. 1. 1888.

2) Langley, Am. Journ. of S. a. A. III (5) **36**. p. 404. 1888.

3) Olszewski, Wied. Ann. **33**. p. 570. 1888.

4) Liveing u. Dewar, Philos. Mag. p. 286. 1888; Proc. Roy. Soc. **46**. p. 222. 1889; Science, 23. September 1892.

Wellenlängen der untersuchten Maxima nach der Dispersionscurve p. 422.

Das Maximum der CO_2 erstreckt sich von $4,4 \mu$ bis $5,2 \mu$. Seine höchste Stelle liegt bei verschiedenen Temperaturen bei folgenden Wellenlängen:

Strahlungsquelle	Temp. ° C.	μ
Bunsenbrenner	1460	4,84
CO_2 -Strom	(930?)	4,82
Flammengase vom Argand- oder Bunsenbrenner	1174	4,78
	870	4,76
CO_2 -Strom	(600?)	4,75
Flammengase	600	4,73
CO_2 -Strom	(200?)	4,73
Flammengase	327	4,71
	270	4,68
CO_2 -Strom	(110?)	4,68

Hr. W. H. Julius gibt als Wellenlänge der CO_2 -Strahlung des Bunsenbrenners $4,32 \mu$ an.

Das Hauptmaximum der Wasserdampfstrahlung liegt zwischen den Wellenlängen $2,1$ und $3,2 \mu$. Seine höchste Erhebung liegt im Bunsenbrenner bei $2,84 \mu$. Bei den Flammengasen desselben oder des Argandbrenners, sowie bei heissem Wasserdampf je nach der Temperatur bei Wellenlängen zwischen $2,83 \mu$ und $2,71 \mu$.

Julius gibt für das Maximum des Wasserdampfes im Bunsenbrenner die Wellenlänge $2,61 \mu$ an.

Die übrigen Maxima des heißen Wasserdampfes bei höchster Temperatur der Spirale liegen bei folgenden Spectrometerablenkungen resp. Wellenlängen:

von	bis	Maximum	Intensität
$\delta = 25^\circ 12'$	$25^\circ 25'$	$25^\circ 19'$	9
$\delta = 25^\circ 35'$	$7,98 \mu$	$25^\circ 40'$	13
		$26^\circ 45'$	22
		$8,14 \mu$	29
$7,22 \mu$	$5,96$	$6,58$	28
$2,11$	$1,59$	$1,83$	23,5
$1,59$	$1,16$	$1,40$	geringe Erhebung.

Diese Erhebungen traten in dem Spectrum der Bunsenflamme ungefähr an denselben Stellen auf. Von den Er-

hebungen bei $1,40$ und $1,83 \mu$ hat Julius nichts gefunden, von denjenigen bei längeren Wellen nur Andeutungen, welche eine nähere Angabe nicht zulassen. Den Grund sehe ich darin, dass meine Bolometeranordnung empfindlicher war und meine Spectralanordnung infolge der Hohlspiegel ein schärferes Spectrum ergab.

Auch die Differenzen in den Wellenlängenangaben, die bei dem Wassermaximum $0,23 \mu$ und bei dem CO_2 -Maximum $0,52 \mu$ betragen, können in einer mangelhaften Beschaffenheit der Julius'schen Anordnung begründet sein. Wahrscheinlicher ist es aber, dass seine Zahlen die richtigeren sind, weil er ein Steinsalzprisma mit besser bestimmter Dispersion benutzte. Die Dispersion des Steinsalzes hat Langley nach einer sehr sicheren Methode bestimmt. Die Dispersion des Fluorits ist nur nach der Methode der Interferenzstreifen, die von Esselbach¹⁾ und E. Becquerel zuerst benutzt ist, von Rubens und Snow und bis $1,9 \mu$ nach einer ähnlichen, zuerst von Mouton²⁾ benutzten Methode von Carvallo³⁾ bestimmt.

Diese Methoden haben wohl kaum die Genauigkeit der Langley'schen, welcher die Wellenlängen mit dem Gitter bestimmte. Damit, dass die Hrn. Rubens und Snow für Steinsalz keine grosse Abweichung von den Langley'schen Bestimmungen erhalten, scheint mir noch nicht bewiesen, dass ihre Bestimmungen für Fluorit ebenso richtig sind.

Ich schliesse mich der Ansicht von Julius und Ångström an, dass die Banden X und Y , welche Langley⁴⁾ bei den Wellenlängen $2,6$ resp. $2,8 \mu$ und $4,4 \mu$ des Sonnenspectrum erhielt, durch die Absorption in dem Wasserdampf und der Kohlensäure der Erdatmosphäre entstanden sind. Die von mir bei $1,40 \mu$ und $1,83 \mu$ gefundenen Emissionsmaxima scheinen mit den tiefen Banden U und Q des Langley'schen Sonnenspectrum zu coincidiren.

Meine Beobachtungen mit heisser Luft und heissem Sauerstoff ergeben keine neuen hervortretenden Erhebungen im Spectrum, trotzdem die Empfindlichkeit des Bolometers sehr

1) Esselbach, Pogg. Ann. **98**. p. 513. 1865.

2) Mouton, Compt. rend. **88** u. **89**, 1879.

3) Carvallo, Compt. rend. **116**. p. 1189. 1893.

4) Langley, Am. Journ. of Sc. (3) **36**. p. 397. 1888.

hoch und der Spalt schliesslich $\frac{1}{2}$ mm breit genommen wurde, und trotzdem dann der Wasserdampf und die Spuren von CO_2 , welche sich in der Luft befanden, Ausschläge bis 100 mm an den betreffenden Spectralstellen erzeugten. Es steht dies mit den alten Beobachtungen von Tyndall im Einklang, nach welchen die Gesamtemission von Luft, Sauerstoff etc. unmerkbar war, wenn diejenige der Kohlensäure 18° Ausschlag an seiner Thermosäule hervorrief. Ebenso wies Hr. Röntgen¹⁾ starke Absorptionen durch CO_2 und Wasserdampf nach, während er für die einfachen Gase nichts erhielt. Die Curven, welche ich für Luft und O beobachtete, finden sich für den wichtigsten Spectralbezirk Fig. 12. Curve 2 ergab sich für die Anordnung mit 0,5 mm breitem Spalte und hoher Empfindlichkeit, wenn kein Gas durch die Röhre geblasen wurde. Fig. 1 entstand, wenn Luft, Fig. 3, wenn O durch die Spirale geblasen wurde. Die Spectren für kleinere δ als 28° erheben sich nirgends mehr bedeutend.

Ich glaube nicht, dass mir eine neue Erhebung von 3 mm in der Curve hätte entgehen können. Da bei diesen Versuchen die Kohlensäure in der Zimmerluft etwa 30×3 mm Ausschlag erzeugt, während höchstens 0,1 Proc. davon vorhanden war, so folgt, dass der Stickstoff, von dem ca. 80 Volumentheile vorhanden sind, mit einer mindestens $30 \cdot 10 \cdot 80$ d. i. 24 000 mal geringeren Intensität strahlt, als die Kohlensäure; ebenso der Sauerstoff der Luft mit einer 6000 mal geringeren Intensität, falls beide Gase, wie anzunehmen, hervorragende Maxima emittiren. Aber diese Gase strahlen durch eine kalte, verhältnissmässig dicke Schicht derselben Gase (im Apparate). Es könnte ihre Strahlung in dieser Schicht vollständig absorbiert sein.

Weiter ergibt sich, dass die Strahlungen der Luft, welche Hr. Hutchins²⁾ gemessen hat, nichts weiter waren, als diejenigen des Wasserdampfes und der Spuren von Kohlensäure, welche sich in dieser Luft befanden. Wegen der Unmöglichkeit, Kohlensäure und Wasserdampf im Sinne der Spectralanalyse bei grösseren Gasmengen völlig auszuschliessen, wird

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 23. p. 1. 1884.

2) C. C. Hutchins, Am. Journ. of. Sc. (3) V. 43. p. 357. 1892.

man überhaupt die Gesamtemission dieser Gase nicht untersuchen dürfen, um weitere Kenntniss über ihre Emission zu erlangen. Es muss die spectrale Untersuchung jedenfalls vorhergehen. Ich zweifle nicht, dass auch diese Gase ihre Spectren zeigen werden, wenn man entweder die Empfindlichkeit des bolometrischen Apparates ¹⁾ noch erheblich steigert, oder die Gase in dickeren resp. heisseren Schichten strahlen lässt: Eine Anordnung, die allerdings grössere Mittel erfordert.

Die Hauptresultate der vorstehenden Arbeit sind kurz folgende:

Gase können infolge ihrer Temperatur ein discontinuirliches Spectrum emittiren; damit fällt die gegentheilige Anschauung des Hrn. Pringsheim.

Diese Emission ist für CO_2 und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigte sich eine Intensitätsverschiebung innerhalb der Emissionsmaxima mit abnehmender Temperatur. Diese Thatsache konnte nachgewiesen, aber nicht interpretirt werden.

Die von Hrn. Julius entdeckten Emissionsmaxima der Flammen sind aufzufassen als eine reine Temperaturstrahlung, für welche der chemische Process unwesentlich ist.

Hannover, Juli 1893.

1) Der event. ein Vacuumapparat sein müsste.

3. *Die Bewegung gezupfter Saiten;* *von O. Krigar-Menzel und A. Raps.*

(Aus d. Sitzungsber. v. 15. Juni 1893 d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.
mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. X.)

In einem früheren Bericht¹⁾ ist von uns eine Methode beschrieben worden, welche erlaubt, den zeitlichen Verlauf der Bewegung eines Punktes einer schwingenden Saite zu photographiren. Dieselbe wurde damals zunächst zur Untersuchung der Schwingungen gestrichener Saiten verwendet, also einer durchaus stationären periodischen Bewegung. Solche in ihrer Form unveränderliche Schwingungen konnten auch schon vor Auffindung unserer Beobachtungsart mit Hülfe des Vibrationsmikroskopes genau studirt werden; der Vorzug unserer Methode bestand in jenem Falle ausser ihrer grösseren Einfachheit hauptsächlich in der von menschlicher Auffassung unbeeinflussten, objectiven Fixirung der Schwingungsfiguren. Wir sind nun dazu übergegangen, die Figuren bei gezupften Saiten zu photographiren²⁾ und haben dadurch Bewegungen festgestellt, welche wegen ihres schnell veränderlichen Verlaufes bisher wohl noch nie genau verfolgt werden konnten. Die gewonnenen Resultate bestätigen übrigens die Vorstellungen, welche man sich aus theoretischen Ueberlegungen von den durch das Zupfen eingeleiteten Bewegungen gebildet hatte, so weit vollkommen, als die in jener Theorie vernachlässigten Nebenumstände noch ohne merklichen Einfluss sind, d. i. während der ersten Perioden nach Beginn der Bewegung. Die weiteren Perioden zeigen jedoch Veränderungen, von denen nachher ausführlich gesprochen werden soll. Es war mithin von besonderem Interesse, den Beginn der Bewegung, also etwa die ersten 10—20 Perioden festzuhalten, und diese Forderung erheischte eine etwas complicirtere Einrichtung der bis dahin

1) O. Krigar-Menzel u. A. Raps, Sitzungsber. d. Ak. d. Wissenschaft z. Berlin, 1891. p. 613—629; Wied. Ann. 1891. 44. p. 623—641.

2) Auch geschlagene Saiten werden gegenwärtig im hiesigen physikalischen Institut von Hrn. Kaufmann mit Erfolg nach dieser Methode beobachtet.

sehr einfachen Ausrüstung unserer Versuche, wie dieselbe in dem zu Anfang citirten Berichte ausführlich beschrieben ist. Bei der Aufnahme gestrichener Saiten konnte man nämlich die Saitenbewegung durch Bogenführung mit der rechten Hand mehrere Secunden lang unverändert erhalten und in einem beliebigen Augenblick durch einen Druck der linken Hand einen Contact schliessen, welcher den Momentverschluss auflöst und so die Aufnahme bewirkt; auch hatte man bei richtiger Haltung des Bogens die Gewähr, dass die Bahn des beobachteten Punktes nicht aus der verticalen Ebene des Spaltbildes hinausführte. Bei den gezupften Saiten machen aber diese beiden Umstände Schwierigkeiten. Erstens ist es fast unmöglich, das Zupfen der Saite und das Oeffnen des Momentverschlusses ganz rechtzeitig aus freier Hand auszuführen, und zweitens geht die Bewegung einer mit Finger oder Stift freihändig gezupften Saite meistens aus der gewünschten Ebene heraus: die Bahnen werden elliptisch und die Aufnahmen unscharf.

Diesen beiden Umständen wurde durch die Herstellung eines besonderen *Zupfapparates* abgeholfen. Den wesentlichen Theil dieser Einrichtung stellt Fig. 1a dar. In *a* ist der Querschnitt der Saite in seiner Ruhelage gezeichnet. Soll dieselbe gezupft werden, so zieht man sie nach unten, hakt sie unter dem Zupfer *c* ein und drückt sie gegen den Anschlag *b*. Dieser Anschlag ist so gestellt, dass er die Saite in einer Lage *a'* festhält, welche senkrecht unter der Ruhelage *a* liegt. Wird nun der Zupfer *c* in der Richtung des in der Figur gezeichneten Pfeiles zurückgezogen, so wird dadurch die Saite losgelassen, und der gezeichnete Querschnitt kann nur in der verticalen Geraden *a'a''* auf- und abspringen, da der Anschlag *b* jede horizontale Zugcomponente des Zupfers vernichtet. Sowohl Zupfer wie Anschlag lassen sich je nach der Lage der Saite und der gewünschten Amplitude genau einstellen. Dabei darf das obere Ende des Anschlages die Saite selbst nicht oder nur so wenig überragen, dass dieselben nach der ersten freien Schwingung nicht mehr gegen denselben schlägt. Aus Fig. 1b, welche senkrecht zur Fig. 1a gesehen ist und daher die Saite *a'* der

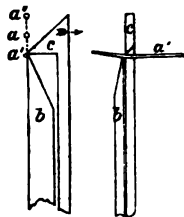


Fig. 1a. Fig. 1b.

Länge nach zeigt, kann man erkennen, dass Zupfer und Anschlag, ähnlich einer Scheere, so gefeilt sind, dass eine Berührung zwischen denselben und der Saite nur in einem Punkte stattfindet, und daher der in der Theorie angenommene Anfangszustand der Saite in hinreichender Weise erfüllt ist. Der Zupfer *c* ist an einem Hebel *f* (Fig. 2) verstellbar befestigt; dieser ist drehbar um die Axe *d*, wird darin beschränkt durch die verstellbaren Anschläge *g* und *h* und wird durch eine Feder gegen den Anschlag *h* gedrückt, sodass der Zupfer in der Lage bleibt, wo er die Saite festhalten kann. Dieser Hebel *f* wird nicht direct mit der Hand bewegt, sondern durch

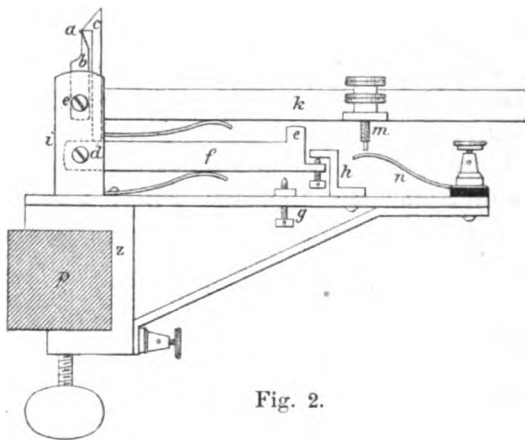


Fig. 2.

Vermittelung des ebenfalls durch Federdruck hochgehaltenen Hebels *k*. Dieser Handhebel drückt bei der Benutzung erstens auf den Ansatz *e* des Hebels *f* und schliesst zweitens einen Contact zwischen der Feder *n* und der Spitze der am Hebel selbst ver-

stellbar befestigten Schraube *m*; der hierdurch geschlossene Strom löst den Momentverschluss aus. Von der Stellung dieser Schraube *m* und von der Geschwindigkeit des Niederdrückens hängt es ab, welchen Abschnitt der Saitenbewegung man auf den Photographien festhält. Der Apparat ist stets so eingestellt gewesen, dass der Contact vor dem Loslassen der Saite geschlossen wurde, aber der Momentverschluss ist wegen der zu bewegenden Massen soweit träge, dass bei sehr schnellem Niederdrücken die Saite in Bewegung kommt, noch bevor die Aufnahme beginnt. Bei sehr langsamem Niederdrücken kann dagegen der Momentverschluss schon wieder geschlossen sein, noch ehe die Saite losgelassen ist. Uebung lehrt sehr bald das richtige Maass treffen. Mittels der Schraub-

zwinge z kann der Apparat an jeder beliebigen Stelle eines in Fig. 2 im Querschnitt gezeichneten einfachen Saitenhalters p festgeklemmt werden, sodass man die Zupfstelle beliebig variiren kann.

Für die Abmessung des Zupfpunktes wie auch für die Auffindung bestimmter geforderter Lagen desselben bewährte sich als bequemes und genaues Hülftsmittel das Ohr. Wenn nämlich die Saite unter dem Zupfer eingehakt ist, so haben beide Theile der Saite einen ihrer Länge entsprechenden Eigenton, gleich als wäre der Zupfer ein fester Steg. Aus dem Intervall beider Töne, welches sehr genau angegeben oder auch durch kleine Verschiebungen des Zupfapparates leicht rein gestimmt werden kann, folgt dann direct das Längenverhältniss der beiden Saitentheile. Soll der Zupfer z. B. genau in $\frac{1}{4}$ der Saitenlänge angreifen, so müssen beide Saitentheile eine reine Duodecime erklingen lassen, während z. B. eine kleine Terz anzeigen würde, dass der Zupfer in $\frac{5}{11}$ angreift etc. Der von dem Spaltbild getroffene Beobachtungspunkt wurde mit einem Maassstab abgemessen, die rationalen Theilpunkte auch wohl durch Knotenbestimmung der Partialtöne gefunden. Soviel über die Beobachtungsmethode.

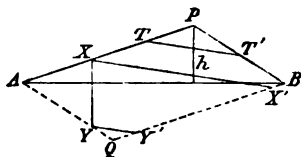


Fig. 3.

Bevor wir nun zur Betrachtung der gewonnenen Photographien übergehen, wird es zweckmässig sein, vorher an die Vorstellungen zu erinnern, welche man sich nach der üblichen Theorie von der Bewegung gezupfter Saiten gebildet hat. Die Saite stellt in der Anfangslage eine gebrochene gerade Linie APB (Fig. 3) dar. Vervollständigen wir die Figur durch die gebrochene Linie BQA zu einem Parallelogramm, dessen Diagonale AB die Ruhelage der Saite darstellt, so ist diese Fläche das Schwingungsfeld, welches während jeder Periode von der Saite hin und zurück durchstrichen wird und zwar in Form einer sich selbst parallel bleibenden Geraden, deren Richtung bei kleinen Schwingungen (auf welche wir unsere Betrachtungen beschränken) senkrecht steht auf der Halbierungslinie des Winkels APB . Diese Gerade tritt

im Beginn der Bewegung im Punkte P in das Schwingungsfeld ein, durchstreicht dasselbe mit constanter Geschwindigkeit, bis sie in Q dessen Grenze erreicht. Dort aber kehrt dieselbe ohne Aufenthalt um und läuft mit derselben Geschwindigkeit zurück bis P , worauf dasselbe Spiel sich wiederholt. Wir können sagen, die Lage dieser Transversale ist bestimmt durch einen auf ihr gelegenen Punkt, den Leitpunkt, welcher mit constanter Geschwindigkeit den Umfang des Parallelogramms fortdauernd durchläuft, etwa in der Richtung $PAQBPAQB$. Diese Geschwindigkeit ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit a der transversalen Wellen auf der Saite. Die Form der Saite wird in jedem Augenblick zusammengesetzt aus der innerhalb des Parallelogramms gelegenen Strecke dieser Transversale und den beiden Strecken des Umfanges, welche von den Schnittpunkten jener Linie nach den festen Saitenenden A und B führen; also hat die Saite nacheinander die Gestalten APB , $ATT'B$, $AXX'B$, $AYY'B$, AQB und ebenso zurück. Daraus kann man leicht herleiten, wie die Schwingungsfigur eines einzelnen Punktes der Saite aussehen wird. Der Punkt X z. B. wird nach Beginn der Saitenbewegung in Ruhe bleiben, bis der Leitpunkt von P bis X gekommen ist, von da an wird er mit constanter Geschwindigkeit bis Y herabsteigen, während der Leitpunkt den Weg XAY zurücklegt; in Y bleibt der Beobachtungspunkt wieder in Ruhe, bis der Leitpunkt den Weg XQY' durchlaufen hat; darauf setzt er sich mit derselben Geschwindigkeit, mit welcher er abgestiegen war, aufwärts in Bewegung und erreicht, wenn der Leitpunkt in X' angelangt ist, seine ursprüngliche Lage X wieder, um dort zu ruhen, bis der Leitpunkt den Weg $X'BPX$ vollendet hat. Darauf beginnt das Spiel von neuem. Da die vom Leitpunkt zurückgelegten Wege proportional der seit Beginn verstrichenen Zeit sind, haben wir im Vorangehenden direct eine Beschreibung der Schwingungsfigur. Der anfänglichen Ruhe entspricht eine horizontale Strecke, darauf folgt eine abwärts geneigte Strecke, unten wiederum ein horizontales Stück, dann eine aufsteigende Strecke von gleicher Neigung, wie jene absteigende und in der oberen Lage wieder eine horizontale Strecke etc., wie dies aus Fig. 4 zu ersehen ist. Die quantitativen Verhältnisse sind folgende:

Es sei l die Länge der Saite (Fig. 3), $AX = x$ die Abmessung des Beobachtungspunktes und $AP = \xi$ diejenige des Zupfpunktes. Die Höhe h , bis zu welcher der letztere durch den Zupfer aus der Ruhelage gehoben ist, wurde in der Figur der Deutlichkeit wegen zu gross gezeichnet; dieselbe ist stets so klein, dass die Abmessungen auf dem Parallelogramm-Umfang gleich ihren Projectionen auf der Linie AB gesetzt werden können; deshalb ist auch der ganze Umfang des Parallelogramms gleich $2l$.

Nennen wir t die vom Beginn der Bewegung gezählte Zeit, so ist der vom Leitpunkt zurückgelegte Weg gleich $a \cdot t$.

Um die Vorstellungen zu fixiren, wollen wir einmal annehmen, dass $\xi \geq l/2$ und $x \leq l - \xi$ ist, wie dies auch in Fig. 3 gezeichnet ist. Dann sind die einzelnen Stationen des Leitpunktes in folgenden Abständen gelegen:

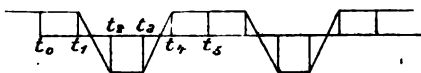


Fig. 4.

$$\begin{array}{ll}
 PX = \xi - x & \text{also:} \quad a t_1 = \xi - x \\
 XA = AY = x & \quad \quad \quad a t_2 = \xi + x \\
 YQ = QY' = l - \xi - x & \quad \quad \quad a t_3 = 2l - (\xi + x) \\
 Y'X' = 2x & \quad \quad \quad a t_4 = 2l - (\xi - x) \\
 X'BP = \xi - x & \quad \quad \quad a t_5 = 2l
 \end{array}$$

In Fig. 4 sind die soeben definirten Zeitpunkte t_1, t_2, \dots, t_5 in ihrer Bedeutung für die Figuren markirt. Die Bestimmung $\xi \geq l/2$ können wir stets erfüllen, indem wir die Abscissen von dem dem Zupfpunkt fernerem Saitenende aus messen. Die Bedingung $x \leq l - \xi$ ist aber eine Beschränkung. Doch ist ebenso leicht die $t_1 \dots t_5$ für andere Lagen von x zu bestimmen. Wir stellen hier diese Werthe für alle möglichen Lagen x zusammen:

ξ stets $\geq l/2$	$a t_1$	$a t_2$	$a t_3$	$a t_4$	$a t_5$
$0 < x < l - \xi$	$\xi - x$	$\xi + x$	$2l - \xi - x$	$2l - \xi + x$	$2l$
$l - \xi < x < \xi$	$\xi - x$	$2l - \xi - x$	$\xi + x$	$2l - \xi + x$	$2l$
$\xi < x < l$	$-\xi + x$	$2l - \xi - x$	$\xi + x$	$2l + \xi - x$	$2l$

In allen Fällen verhalten sich die Längen der oberen und unteren Horizontalstrecke zu einander wie die absoluten Beträge $|\xi - x|$ und $|l - \xi - x|$. Hat man den Beobachtungs-

punkt x symmetrisch zum Zupfpunkt ξ gelegt, sodass $x = l - \xi$ ist, so degenerirt die untere Horizontalstrecke in einen Punkt; die beiden schrägen Strecken bilden dann eine Spitze.

Die analytische Darstellung der im Vorangehenden beschriebenen Bewegung ist als Superposition der einfachen Partialschwingungen gegeben durch die Gleichung:

$$(1) \quad y = \frac{2h}{\pi^2 \xi(l-\xi)} \sum_{a=1}^{\infty} \frac{1}{a^2} \sin a \pi \frac{\xi}{l} \sin a \pi \frac{x}{l} \cdot \cos a \pi t,$$

wobei $n = 2\pi a / 2l$ die Schwingungszahl des Grundtones der Saite für 2π Sekunden bedeutet. Dieser Ausdruck ist das Integral der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen, dass y für $x = 0$ und $x = l$ zu allen Zeiten $= 0$ sei und der Anfangsbedingungen, dass für $t = 0$ die Gestalt der Saite gegeben ist durch die beiden geraden Linien $y = hx/\xi$ für $(x < \xi)$ und $y = h(l-x)/(l-\xi)$ für $x > \xi$, während $\partial y / \partial t$ für $t = 0$ auf der ganzen Saite gleich 0 ist. Diese Theorie nimmt keine Rücksicht auf Ableitung der Energie durch die Endlager und stellt daher eine für alle Zeiten fortbestehende genau periodische Bewegung dar.

Nun können wir zur Betrachtung der photographirten Schwingungsfiguren übergehen, von denen eine kleine Auswahl auf der beigegebenen Tafel X in Lichtdruck wiedergegeben ist. Die ersten Perioden dieser Figuren zeigen vollkommene Uebereinstimmung mit dem erwarteten Verlauf, und auch Messungen ihrer Abscissen haben die Richtigkeit der oben zusammengestellten Werthe von $t_1 \dots t_6$ als Functionen von ξ und y in sehr befriedigender Weise bestätigt. Die weiteren Perioden zeigen dagegen Veränderungen ganz gesetzmässiger Art. Die ursprünglich horizontalen Strecken nehmen geringe, aber mit jeder weiteren Periode wachsende Neigungen an und zwar die obere Strecke abwärtsführende, die untere aufwärtsführende Neigungen. Ferner zeigen die steilen Strecken häufig eine schwache, aber ebenfalls mit der Zeit zunehmende Krümmung, deren convexe Seite nach der Vergangenheit (links)

gekehrt ist. Während dieser ganz typischen Veränderungen bleiben die Figuren meist noch scharfeckig; erst im noch weiteren Verlaufe werden dieselben abgerundet, die ursprünglich horizontalen Strecken werden dabei unregelmässig verbogen oder oft auch gekräuselt, sodass die ursprüngliche Gestalt der Figuren mehr und mehr verloren geht, während die Amplituden sich verkleinern.

Man kann nun die auffälligsten unter diesen fortschreitenden Veränderungen auch theoretisch erklären, wenn man der Wirklichkeit besser entsprechende Grenzbedingungen einführt. Der Schall einer Saite rührt nämlich zum allergrössten Theile davon her, dass die Lager, auf welchen die Enden der gespannten Saite ruhen und die damit verbundenen verhältnissmässig grossen Körper durch die Saitenschwingungen mitbewegt werden. Da wir indessen die Bewegungen dieser Körper nicht weiter verfolgen können, sondern uns auf die Bewegung der Saite selbst beschränken, so werden wir die Verhältnisse theoretisch dadurch ausdrücken, dass wir die beiden Endpunkte der Saite transversal beweglich aber durch Massenzentren beschwert denken, welche im Verhältniss zur Masse sehr gross sind und durch starke elastische Kräfte nach ihrer Ruhelage hingezogen werden; auch wohl bei ihrer Bewegung einer der Geschwindigkeit proportionalen Reibungskraft unterliegen, welche letztere indessen bei der folgenden Betrachtung nicht berücksichtigt werden konnte.

Die ausführliche und exacte Darstellung dieser Theorie kann hier wegen ihrer Ausdehnung nicht vorgetragen werden, es sollen vielmehr hier nur so viel Andeutungen gemacht werden, als nöthig sind um einzusehen, dass die Gesetzmässigkeiten in dem Verlauf der photographirten Figuren ihre Erklärung finden. Das mechanische System, bestehend aus der gespannten Saite und den beiden elastisch festgehaltenen und schwer belasteten Endpunkten besitzt Eigentöne, welche sich nur sehr wenig von denen unterscheiden, die eine gleiche Saite mit absolut starr befestigten Endpunkten (ideale Saite) haben würde, ausserdem aber noch zwei Eigentöne, welche in nächster Nähe derjenigen liegen, welche die grossen Massen unter alleiniger Wirkung ihrer elastischen Kräfte ausführen würden. Die Schwingungszahlen aller Eigentöne dieses Systems

kann man berechnen, dieselben sind nicht genau harmonisch. Sobald man die stets der Wirklichkeit entsprechende Annahme macht, dass die zuletzt erwähnten beiden Eigentöne tiefer sind als die eigentlichen Töne der Saite, so zeigt die Theorie, dass die letzteren etwas höher liegen als bei der idealen Saite, und zwar der Grundton am meisten erhöht, die Obertöne um Beträge, die ungefähr reciprok der Ordnungszahl abnehmen. Wenn n der Grundton der idealen Saite ist, so haben die Eigentöne unseres Systems ungefähr folgende Werthe:

$$(2) \quad m_a = a \cdot n \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) \dots \dots \dots$$

$a = 1, 2, \dots \infty$

wo ε eine kleine positive Grösse bedeutet. Da die Saitenenden nicht absolut unbewegt bleiben, bilden dieselben auch nicht genau die Knotenpunkte der einzelnen Partialschwingungen, sondern diese Knoten liegen in sehr kleinen Entfernungen r_a davon, welche ungefähr reciprok dem Quadrate der Ordnungszahl abnehmen. Man kennt auf diese Weise die Form jeder einzelnen Partialschwingung; die Summe aller dieser, jede mit unbestimmter Amplitude, ist das allgemeine Integral, welches durch den bekannten Anfangszustand der gezupften Saite zu einer bestimmten Lösung gemacht wird. Diese Lösung hat nach Vernachlässigung von Gliedern, die in höherer Ordnung klein sind im wesentlichen die Form:

$$(3) \quad y = \frac{2h\xi}{\pi^2\xi(l-\xi)} \sum_{a=1}^{\infty} \frac{1}{a^2} \sin m_a \frac{x-r_a}{a} \cdot \sin m_a \frac{x-r_a}{a} \cdot \cos a n \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) t.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem durch (1) gegebenen, so sieht man, dass alle drei trigonometrischen Functionen um kleine Grössen verändert sind, aber nur der Factor

$$\cos a n \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) t$$

ist im Stande, eine mit der Zeit fortschreitende Veränderung der Schwingungsfiguren zu erklären. Zerlegen wir:

$$\cos a n \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) t = \cos a n t - \frac{\varepsilon}{a} n t \sin a n t,$$

so zerfällt dementsprechend y in zwei Summen, deren erste

$\cos \alpha n t$ enthält und sich zwar unendlich wenig von (1) unterscheiden mag, aber jedenfalls nicht um Beträge, welche sich mit der Zeit vergrössern. Wir können daher diesen ersten Theil der Zerlegung bei unserer jetzigen angenäherten Betrachtung mit der Darstellung der Idealbewegung (1.) identificiren. Dazu tritt nun, entsprechend dem zweiten Theil der Cosinuszerlegung der Ausdruck:

$$(4) \quad \eta = -\frac{2 h l^2}{\pi^2 \xi (l - \xi)} \cdot \epsilon n t \cdot \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha^3} \sin m_{\alpha} \frac{\xi - r_{\alpha}}{a} \sin m_{\alpha} \frac{x - r_{\alpha}}{a} \sin \alpha n t.$$

Der vor der Summe stehende Factor ϵ bewirkt, dass die Amplituden von η sehr klein gegen diejenigen der vollständigen Saitenbewegung y sind, der Factor $n t$ indessen bewirkt, dass diese Amplituden proportional der seit Anfang der Bewegung verstrichenen Zeit wachsen. Es handelt sich nun darum, die Gestalt der durch diese Summe dargestellten Schwingungsfigur zu erkennen, und dabei wollen wir zunächst den anwachsenden Factor $n t$ vor der Summe aus dem Spiel lassen; wir haben dann eine rein periodische Function von t . Da die Glieder der Reihe abnehmen wie $1/\alpha^3$, so hat die Figur keine Ecken, aber ihre Krümmung wird sich unstetig ändern. Wir bilden die Ableitung $d\eta/dt$, welche das Gefälle der Curve angibt. Es tritt im Zähler ein Factor α auf, $\sin \alpha n t$ wird in $\cos \alpha n t$ verwandelt und wir erkennen, dass diese neue Summe identisch ist mit der Hauptsumme von y , welche wir mit der Darstellung der Idealbewegung (1) identificiren wollten. Wir kennen somit das Gefälle der in Frage stehenden Figur, und da für $t = 0$ auch $\eta = 0$ sein muss, wie (4) zeigt, so können wir den Verlauf dieser Zusatzbewegung selbst angeben. (Zu beachten ist dabei das Minuszeichen in (4)). Von t_0 bis t_1 (siehe deren Bedeutung in Fig. 4) constante Neigung abwärts, von t_1 bis t_2 Krümmung concav nach oben, von t_2 bis t_3 constante Steigung aufwärts, welche um so steiler ist, je kürzer t_3 bis t_2 ist, von t_3 bis t_4 Krümmung convex nach oben, von t_4 bis in die nächste Periode hinein constante Neigung abwärts, wie zu Beginn. Die erwähnten Krümmungen sind Parabelscheitel, an welche sich die Strecken constanter Neigung tangential anschliessen. Der vor der Summe stehende Factor $n t$ bewirkt, dass die Neigungen und Krümmungen,

daher auch die Ordinaten selbst von Periode zu Periode grösser werden. Nach diesen Angaben ist die punktierte Curve in Fig. 5 gezeichnet. Zugleich ist in schwachen Zügen die Idealfigur eingetragen; die stark gezogene Figur stellt die Superposition beider dar und entspricht also der durch (3) dargestellten Saitenbewegung. Der Anblick zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit den photographirten Figuren, sowohl was die zunehmende Neigung der Horizontalstrecken, als die auftretende Krümmung der steilen Strecken betrifft.

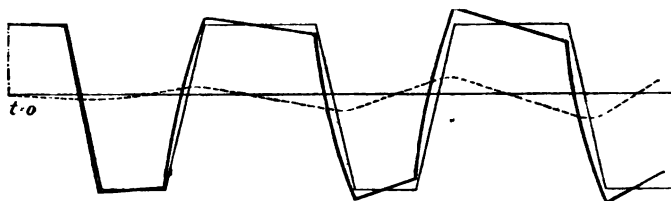


Fig. 5.

Dass in Fig. 5 die Amplituden nicht mit der Zeit abnehmen, wie dies in Wirklichkeit geschieht, liegt daran, dass in der hier skizzirten Theorie zwar die Mitbewegung grossen Massen, nicht aber die eigentliche energievernichtende Dämpfung berücksichtigt werden konnte. Auch die allmähliche Abstumpfung der Ecken ist eine Wirkung der schnelleren Vernichtung der hohen Obertöne durch Dämpfung, während die namentlich beim Zupfen nahe dem Saitenende auftretenden Kräuselungen der sich neigenden Horizontalstrecken darauf zu deuten scheinen, dass Einflüsse, die in der Theorie als unendlich klein behandelt sind, grössere Bedeutung haben.

Berlin, Phys. Institut d. Univ.

Erklärung der Abbildungen.

Die auf der folgenden Tabelle wiedergegebenen Schwingungsfiguren sind aus den 50 cm langen Originalstreifen ausgeschnitten und in natürlichen Grössen durch Lichtdruck vervielfältigt.

Die erste Horizontalstrecke auf jeder Figur stellt den noch ruhenden Saitenpunkt dar, sodass jedesmal die erste Schwingungsperiode in den Abbildungen auch der ersten Schwingung der Saite nach dem Los-

lassen des Zupfers entspricht. Des beschränkten Platzes wegen konnten nur wenige der erhaltenen Figuren wiedergegeben werden.

Es folgt hier das Verzeichniss und die Charakteristik der mitgetheilten Figuren. Die Nummern entsprechen denen in den Figurentafeln. Die Beobachtungspunkte stehen unter x , die Zupfpunkte unter ξ ; Saitenlänge = 1.

Nr.	x	ξ
1.	$\frac{1}{2}$	
2.	$\frac{1}{3}$	nahe bei $\frac{3}{7}$
3.	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{5}$
4.	$\frac{1}{3}$	0,36
5.	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$
6.	$\frac{1}{5}$	nahe bei $\frac{1}{3}$
7.	$\frac{1}{5}$	nahe bei $\frac{5}{8}$
8.	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$
9.	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$
10.	$\frac{1}{5}$	$\frac{4}{9}$
11.	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$
12.	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$
13.	$\frac{1}{10}$	$\frac{5}{13}$
14.	nahe bei $\frac{1}{16}$	$\frac{1}{2}$

4. *Beiträge zur Kenntniss der Absorption und Verzweigung electrischer Schwingungen in Drähten; von Ignaz Klemenčič.*

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, 101 u. 102, 1892 u. 1893, im Auszug mitgeth. vom Hrn. Verf.)

(Aus d. physik. Institute d. k. k. Universität in Graz.)

Lord Rayleigh und Stefan haben für den Widerstand, welchen Metalldrähte der Ausbreitung electrischer Schwingungen entgensetzen, Formeln berechnet aus denen hervorgeht, dass der Widerstand mit der Schwingungszahl wächst und nicht bloss vom Material, sondern auch von dessen Magnetisirbarkeit abhängt. Diese Formeln sind von Lord Rayleigh bei langsamen Schwingungen geprüft und mit der Erfahrung übereinstimmend gefunden worden. Während man also die Richtigkeit dieser Formeln bei Wechselströmen von der in der Praxis üblichen Häufigkeit nicht bezweifelt hat, schien es, als ob sie bei Hertz'schen Schwingungen nicht mehr zutreffend wären. Insbesondere glaubte man aus einigen Beobachtungen schliessen zu müssen, dass das Eisen dem magnetisirenden Einflusse sehr rascher Schwingungen nicht folgen könne. Indessen haben in neuerer Zeit einige Forscher wie Trowbridge, Emden und J. J. Thomson gezeigt, dass Oscillationen, wie sie bei Entladung von Leydner Flaschen auftreten, das Eisen noch ganz gut magnetisiren können, was man eben an dem schnellen Verlöschen der Schwingungen bei Anwendung eines Leiterkreises aus Eisen erkennt. Von Schwingungen dieser Sorte bis zu jenen, welche Hertz der Beobachtung erschlossen hat, ist noch ein weiter Schritt und es war daher trotz der angeführten Versuche nicht ausgeschlossen, dass die magnetische Eigenschaft des Eisens bei Schwingungen letzterer Art keine Rolle spielt. Um in dieser Richtung eine Aufklärung zu bekommen, habe ich folgenden Versuch gemacht.

Zwei Hertz'sche Spiegel standen sich in einer Entfernung der Brennnlinien von 1,45 m gegenüber. Der Primärinductor war wie bei Hertz, der Secundärinductor bestand aus zwei

je 30 cm langen und 5 cm breiten Messingblechen. Von den zwei einander zugekehrten Enden des Secundärinductors führten zwei 0,18 cm dicke je 34 cm lange Kupferdrähte durch die Wand des Spiegels zu zwei Quecksilbernäpfchen. Von da aus liefen zwei parallele, ungefähr 1 m lange Drähte zu zwei anderen Quecksilbernäpfen, welche durch einen Energieindicator überbrückt waren. Dieser Indicator bestand aus einem 0,0067 cm dicken, 2,5 cm langen Platindraht mit angelötheten Zuleitungsdrähten aus Kupfer, welche in die beiden zuletzt genannten Quecksilbernäpfe tauchten. Dem feinen Platindraht dicht gegenüber und senkrecht zu ihm war ein Thermoelement aus sehr dünnen Drähten befestigt, welches mit einem Thomson-Carpentier-Galvanometer verbunden war. Wurden im Primärspiegel Funken resp. Oscillationen erregt, so bewirkten dieselben ein Schwingen der Electricität im Secundärinductor und dieses pflanzte sich über die hinter dem Spiegel aufgestellten Drähte und den Energieindicator fort. Von diesen Schwingungen wird der grösste Theil durch den Widerstand der Leitung absorbirt. Der Platindraht im Indicator wird erwärmt und zwar umsomehr je geringer die Absorption im obigen Stromkreise ist. Die zwischen den Quecksilbernäpfen ausgespannten parallelen Drähte wurden nun verschieden dick und aus verschiedenem Material genommen und dabei immer der Galvanometerausschlag α beobachtet. Die Beobachtung lieferte folgende Resultate:

Kupferdrähte, Dicke	= 0,18 cm; $\alpha = 16,5$	Kupferdrähte, Dicke	= 0,023 cm; $\alpha = 11,7$
Eisendrähte, „	= 0,18 „ $\alpha = 13,6$	Eisendrähte, „	= 0,020 „ $\alpha = 6,8$
Patentnickeldr., Dicke	= 0,015 cm; $\alpha = 9,9$	Platindrähte, Dicke	= 0,010 cm; $\alpha = 8,8$
Eisendrähte, „	= 0,020 „ $\alpha = 6,6$	Eisendrähte, „	= 0,0096 „ $\alpha = 3,9$

Die auf Eisen bezüglichen Zahlen sind immer kleiner, als die entsprechenden Werthe, welche für ein anderes nicht magnetisirbares Drähtepaar erhalten wurden; hierbei mag das Leitungsvermögen grösser oder kleiner sein als beim Eisen. In allen Fällen ist die Energieabsorption im Eisen grösser, als im Vergleichsmetall, was also beweist, dass die Magnetisirbarkeit des Eisens auch bei solchen Schwingungen noch in Betracht kommt. Zur selben Zeit gelangte V. Bjerknes

durch Experimente, die er mit electricischen Wellen von 4 m Länge machte, zu dem gleichen Resultate, überdies zeigte er, dass auch die nichtmagnetisirbaren Metalle eine verschiedene Absorptionsfähigkeit für electricische Wellen zeigen.

Ich habe nun diese Versuche fortgesetzt; bin jedoch zu einer anderen Versuchsanordnung übergegangen, bei welcher Wellen von 3,3 m Länge zur Anwendung kamen.

Die Methode von Bjerknes und auch mein oben beschriebenes Verfahren beruht darauf, dass man an irgend einer Stelle des von Schwingungen durchflossenen Leiters einen durch die Intensität der Schwingungen bedingten Effect misst und aus der Grösse dieses Effectes auf die grössere oder geringere Absorption, resp. Dämpfung der Schwingungen im Leiterkreise schliesst. Das allmähliche Verlöschen der Oscillationen ist bekanntlich auf zwei Ursachen zurückzuführen, auf die electromagnetische Strahlung und die Absorption der Energie electricischer Schwingungen durch den Widerstand des Drahtes. Von diesen dürfte die letzte Ursache weitaus das meiste zur Dämpfung beitragen, und ich habe mich nun weiters nur mit ihr beschäftigt, indem ich direct ein Maass für die in den Drähten entwickelte Wärmemenge zu gewinnen suchte. Zu diesem Zwecke diente das schon oben beim Indicator angewendete Verfahren, welches also darin besteht, dass man in nächster Nähe des zu erwärmenden Drahtes eine Löthstelle eines aus feinen Drähten (Constantan—Eisen) gebildeten Thermoelementes anbringt und die Höhe der Erwärmung des Drahtes durch dessen Ausstrahlung gegen die Löthstelle und den hierdurch verursachten Thermostrom misst.¹⁾ Der Erreger der Primärschwingungen bestand aus zwei Messingscheiben von 30 cm Durchmesser, welche durch einen in der Mitte mit Funkenstrecke versehenen Leiter verbunden waren. Ein genau gleicher Körper bildete den Secundärinductor; nur hatte er keine Funkenstrecke, und der mittlere Theil der linearen Leitung war aus den zu untersuchenden Drähten gebildet. Es waren immer zwei Versuchsdrähte eingeschaltet, und die Länge betrug in keinem Falle mehr als 6 cm bei jedem Drahte, während der

1) I. Klemenčič, Sitzungsber d. Akad. d. Wiss. in Wien 101. p. 309. 1892.

ganze lineare Theil des Secundärinductors eine Länge von 89 cm hatte.

Die Versuche über die Wärmeentwicklung in den Drähten führte dann zu der Frage über die Verzweigung der electrischen Strömung bei Schwingungen. Diese Frage konnte durch eine Messung der Wärmeentwicklung in verzweigten Leitern auch experimentell untersucht werden. Mit Rücksicht auf den Umstand, dass die Wärmeentwicklung bei diesen schnellen electrischen Schwingungen hauptsächlich an der Oberfläche erfolgt, schien es mir ferner nicht unwichtig zu untersuchen, wie sich in diesem Falle die Grösse der Ausstrahlung zur

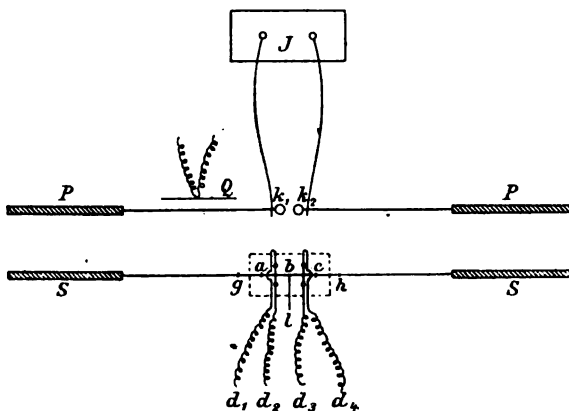


Fig. 1.

Widerstandsänderung des erwärmten Drahtes verhält und dann weiter zu beobachten, welchen Werth dieses Verhältniss beim constanten Strom annimmt.

Die Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt die Anordnung der Apparate. PP sind die beiden Scheiben des Primärinductors, $k_1 k_2$ die kleinen Kugeln, zwischen denen der Funke überspringt, J das Inductorium, welches von drei Accumulatoren betrieben wurde. Der Interruptor machte ungefähr 23 Unterbrechungen in der Secunde. Dem Primärinductor gegenüber steht der Secundärinductor mit den Scheiben SS und dem dieselben verbindenden linearen Theile, welcher in der Mitte die Versuchsdrähte eingeschaltet hat. In Fig. 2 ist dieser mittlere Theil noch einmal ge-

zeichnet. Die Versuchsdrähte ab und bc sind bei a , b und c an 5 mm dicke Kupferdrähte angelötet.

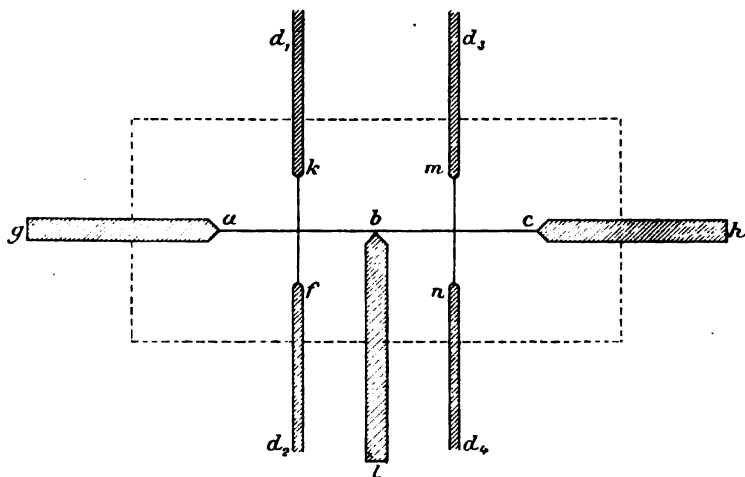


Fig. 2.

Der Draht bl hatte den Zweck, die Widerstandsmessung für jeden Versuchsdraht extra zu ermöglichen und dann sollten

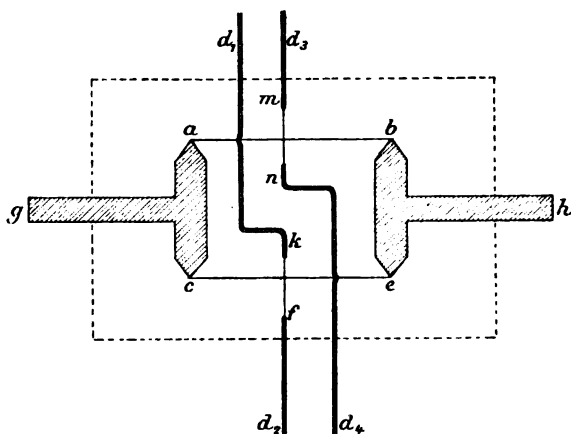


Fig. 3.

die Wärmeableitungsverhältnisse in diesem Falle ungefähr ebenso sein wie bei den späteren Beobachtungen über die Ver-

zweigung der Schwingungen. Die Drähte, welche das Thermoelement bildeten, waren zwischen dickeren Kupferdrähten bei hf und mn gespannt und hatten eine Löthstelle in der Nähe des Versuchsdrahtes. Als Thermoelement wurde die Combination Constantan—Eisen (0,09 mm dick) mit einer thermoelectrischen Kraft von 51 M. V. pro 1° genommen. Die zum Galvanometer führenden Drähte sind mit d bezeichnet. Die Enden bei g und h waren senkrecht gegen die Axe des Drahtes abgefeilt und amalgamirt; dasselbe war mit den Enden des von den Scheiben s kommenden linearen Leiters der Fall. Die Verbindung geschah durch blosses Zusammenstossen der Enden.

Fig. 3 gibt die Anordnung des mittleren Theiles, wie er zur Beobachtung der Verzweigung diene. Die Versuchsdrähte ab und ce sind an den beiden Querstücken ac und be angelöthet. Der ganze mittlere Theil war in allen Fällen in ein Gehäuse aus Glas, welches durch die punktirte Linie angedeutet ist, luftdicht eingeschlossen.

Für die Versuche hatte ich Drähte aus verschiedenem Material von 0,37 mm Dicke gewählt. In gewisser Beziehung, was nämlich die Bedingungen anbelangt, unter welchen die theoretischen Formeln entwickelt sind, wäre es vortheilhaft gewesen, dickere Drähte zu nehmen; allein bei diesen wäre die Erwärmung viel kleiner ausgefallen, und dann wären die von der Wärmeableitung durch die Zuleitungsdrähte herührenden Störungen noch stärker aufgetreten als in unserem Falle. Dünnere Drähte durften aber mit Rücksicht auf die theoretischen Voraussetzungen nicht genommen werden. Die Versuchsdrähte waren immer paarweise eingeschaltet und höchstens je 6 cm lang, bildeten daher nur einen kleinen Theil des linearen Leiters des Secundärinductors. Wie in früheren Fällen habe ich mich auch jetzt eines bei Q aufgestellten Standardinductors mit eingeschaltetem Thermoelement bedient, um die Primärfunken zu controlliren.

Versuche über die Wärmeentwicklung.

Die entwickelte Wärmemenge wird durch die Stärke des Thermostromes gemessen, welche durch die Ausstrahlung des Versuchsdrahtes gegen die in der Nähe befindliche Löth-

stelle erzeugt wird. Zur Messung des Thermostromes diente ein Thomson-Carpentier-Galvanometer (Schwingungsdauer der Galvanometernadel = 11 Sec.). Die Primärfunken wurden vom Beobachtungstuhle aus erregt, stets 10 Sec. lang unterhalten und die Ausschläge so wie in früheren Fällen notirt.

Die Erwärmung der Löthstelle hängt nicht nur von der Ausstrahlung des Drahtes, sondern auch von der Lage der Löthstelle gegen den Draht selbst ab, obwohl die Abhängigkeit von der letzten Bedingung innerhalb gewisser Entfernungen nicht gross ist. Bestimme ich das Verhältniss der Erwärmung zweier Drähte durch electricische Schwingungen, so ist in dem Werthe dieses Verhältnisses auch die ungleiche Wirksamkeit der Löthstellen enthalten. Ich habe daher in allen Fällen auch das Verhältniss der Wärmeentwicklung durch den constanten Strom gemessen. Beim constanten Strom muss ja dieses Verhältniss, falls alle sonstigen Umstände bei beiden Drähten die gleichen sind, übereinstimmen mit dem Quotienten der specifischen Widerstände.

Die vom Primärinductor ausgehenden Wellen treffen bei ihrer Ausbreitung im Raume auch auf die zum Thermoelement und zum Galvanometer führenden Drähte, laufen längs derselben und erwärmen ebenfalls die Löthstelle, was Beobachtungsfehler mit sich bringen kann. Durch verschiedene Vorichtsmaasregeln, wie durch Anbringung eines in die Leitung entgegengeschalteten Thermoelements, dann Beobachtung aus verschiedenen Entfernungen, konnten diese Störungen entweder ihrer Grösse nach bestimmt und eliminirt oder auch ganz vermieden werden.

Tabelle I gibt einige Daten über die untersuchten Drähte.

Tabelle I.

Drahtsorte	Widerstand (18°) pro 1 cm Länge in S. E.	Dicke in Centimetern	Querschnitt in Quadrat- centimetern	Leitfähigkeit bezogen auf Hg
Eisen. . . .	0,0109	0,0372	0,00109	8,5
Neusilber . .	0,0224	0,0369	0,00107	4,2
Kupfer . . .	0,00191	0,0365	0,00104	50,4
Messing . . .	0,00654	0,0374	0,00110	14,3
Eisen. . . .	0,158	0,0094	0,0000694	9,1

Im Nachfolgenden bezeichnet V_0 das Verhältniss der Wärmeentwicklung durch die Schwingungen, V jenes der Wärmeentwicklung durch den constanten Strom. m bedeutet das Verhältniss der specifischen Widerstände der Versuchsdrähte und D die Entfernung des Secundärinductors vom Primärinductor. Die Bezeichnung der Metalle, auf welche sich die Daten beziehen, gibt zugleich den Sinn an, wie das Verhältniss aufzufassen ist.

Tabelle II. $\left. \begin{array}{c} \text{Eisen} \\ \text{Neusilber} \end{array} \right\}$ je 3 cm lang.

	$V = 0,46$	$m = 0,49$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 7,8, 7,0, 7,3, 5,6$		Mittel = 6,9
40	$= 7,5, 7,8, 6,2$		7,2

Die beiden Mittelwerthe 6,9 und 7,2 besagen, dass das Eisen durch die electrischen Schwingungen ungefähr siebenmal so stark erwärmt wird wie ein gleich dicker Neusilberdraht, während es beim constanten Strom nur halb so viel Wärme entwickelt wie das Neusilber. Wären die beiden Thermoelemente gleich wirksam, so sollte $V = m$ sein; das ist in diesem Falle auch angenähert erfüllt.

Tabelle III. $\left. \begin{array}{c} \text{Eisen} \\ \text{Neusilber} \end{array} \right\}$ je 6 cm lang.

	$V = 0,41$	$m = 0,49$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 5,1, 5,3, 4,7,$		Mittel = 5,0
40	$4,9, 4,8, 5,1, 5,0,$		5,0

Tabelle IV. $\left. \begin{array}{c} \text{Neusilber} \\ \text{Messing} \end{array} \right\}$ je 6 cm lang.

	$V = 3,5$	$m = 3,4$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 1,73, 1,88, 1,73, 1,86$		Mittel = 1,80
40	$1,75, 1,80, 1,88, 1,97$		1,85

Tabelle V. $\left. \begin{array}{c} \text{Neusilber} \\ \text{Kupfer} \end{array} \right\}$ je 3 cm lang.

	$V = 50,3$	$m = 12,0$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 4,1, 4,1, 4,1$		Mittel = 4,1
40	$4,3, 4,3, 4,5$		4,3

Der für V erhaltene Werth ist bedeutend grösser als m ; dies liegt jedoch nicht an einer so weit verschiedenen Wirksamkeit der Thermoelemente, sondern an der ausserordentlich

ungleichen Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle. Der Einfluss der dicken Zuleitungsdrähte macht sich beim Kupfer viel mehr bemerkbar als beim Neusilber.¹⁾

Tabelle VI. $\left. \begin{array}{c} \text{Neusilber} \\ \text{Kupfer} \end{array} \right\} \text{ je 6 cm lang.}$

	$V = 19,5$	$m = 12$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 3,03, 2,68, 2,76$		Mittel = 2,82
40	2,80, 2,70, 2,77		2,76

Bei dieser Combination stimmt V mit m schon besser überein, obwohl sich auch da noch der Einfluss der ungleichen Wärmeleitungsfähigkeit bemerkbar macht.

Schliesslich habe ich noch zwei ungleich lange Kupferdrähte untersucht und folgendes Resultat erhalten:

Tabelle VII. $\left. \begin{array}{c} \text{Kupfer 6 cm lang} \\ \text{Kupfer 3 cm lang} \end{array} \right\}$

	$V = 2,82$	$m = 1$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 1,63, 1,70, 1,60$		Mittel = 1,67
40	1,63, 1,58, 1,57		1,59

Es sei bemerkt, dass man ungefähr die Zahlen der letzten Tabelle erhält, wenn man aus den Daten der Tabellen V und VI das Neusilber eliminiert.

Versuche über die Verzweigung.

Wie schon früher erwähnt, war bei diesen Versuchen der mittlere Theil des Secundärinductors nicht mehr linear, sondern rechteckig, wobei die beiden Versuchsdrähte die langen und die dicken kupfernen Querdrähte der kurzen Seiten bildeten. Hier wurden alle Bestimmungen nur aus einer Ent-

1) Hr. Dr. P. Czermak hat mit einem 6 cm langen Kupferdraht von der hier gebrauchten Sorte und mit einem ebensolchen Neusilberdraht Versuche gemacht über die Intensität der Ausstrahlung an verschiedenen Stellen des durch einen constanten Strom erwärmten, mit dicken Zuleitungen versehen Drahtes. Die Intensität steigt natürlich von den Zuleitungen gegen die Mitte rasch an. Beim Neusilber gibt es in der Mitte eine 1,5 cm lange Strecke, wo die Ausstrahlung constant ist. Beim Kupfer ist eine Strecke mit durchaus gleicher Ausstrahlung nicht vorhanden; es müssten also noch längere Kupferdrähte genommen werden, damit sich der Einfluss der Zuleitungen in der Mitte nicht bemerkbar machen würde.

fernung $D = 20$ cm gemacht und jeder Werth aus vier Beobachtungen abgeleitet, die folgenden Stellungen des mittleren Theiles entsprachen: a) Rechteck horizontal, erster Draht näher am Primärinductor; b) Rechteck horizontal, zweiter Draht näher am Primärinductor; c) Rechteck vertical, erster Draht oben; d) Rechteck vertical, zweiter Draht oben.

Die Bestimmung der Erwärmung durch den constanten Strom geschah ebenfalls so, das der Strom beiden gemeinsam zugeführt wurde und sich dann verzweigen musste.

Tabelle VIII. $\left. \begin{array}{c} \text{Eisen} \\ \text{Neusilber} \end{array} \right\} \text{ je 6 cm lang.}$

$$V = 1,78 \quad m = 0,49$$

$$V_0 = 5,0, 5,4, 5,4, 5,9 \quad \text{Mittel} = 5,4$$

Bei dieser Bestimmung war in der Leitung des Thomson-Carpentier-Galvanometers kein Ballastwiderstand eingeschaltet. Bei einer Einschaltung von 15,4 S. E. ergab eine nochmalige Beobachtung folgende Werthe:

$$V = 1,68 \quad m = 0,49$$

$$V_0 = 5,0, 6,1, 4,4, 4,9 \quad \text{Mittel} = 5,1$$

Um zu sehen, wie weit die beiden Thermoelemente gleich wirksam waren, muss man V auf gleiche Stromstärke reduciren, d. h. man muss den Werth von V suchen, welcher sich ergeben hätte, wenn die beiden Drähte vom gleichen Strom durchflossen worden wären. Man erhält diesen Werth, wenn man das beobachtete V mit m^2 multiplicirt. Das gibt

$$V = 0,43 \text{ und } 0,41,$$

also sehr nahe die Zahlen der Tabellen II und III.

Tabelle IX. $\left. \begin{array}{c} \text{Neusilber} \\ \text{Kupfer} \end{array} \right\} \text{ je 6 cm lang.}$

$$V = 0,117 \quad m = 12$$

$$V_0 = 2,6, 2,7, 2,5, 2,2 \quad \text{Mittel} = 2,5$$

Reducirt man den beobachteten Werth von V auf gleiche Stromstärken, so bekommt man

$$V = 16,9,$$

welcher mit dem entsprechenden Werthe der Tabelle VI ziemlich gut übereinstimmt.

**Versuche über das Verhältniss der Ausstrahlung zur
Erwärmung des Drahtes.**

Die Entwicklung Joule'scher Wärme findet beim constanten Strom im ganzen Querschnitte gleichmässig statt, während sie bei Schwingungen nur in den oberflächlichen Schichten auftritt. Es schien mir daher eine Untersuchung über das in beiden Fällen herrschende Verhältniss der Ausstrahlung zur Erwärmung, resp. Widerstandsänderung des Drahtes nicht uninteressant zu sein. Im allgemeinen sollte das Verhältniss der Ausstrahlung zur Widerstandsänderung bei den Schwingungen etwas grösser ausfallen als beim constanten Strom, wie aus einer Betrachtung der Wärmeentwicklung in diesem Falle hervorgeht. Die Dauer der Wärmeentwicklung bei den Schwingungen ist ebenso gross wie die Dauer der Schwingungen selbst; also wenn wir eine Wellenlänge von 3,3 m und bei jedem Erregerfunken 100 Oscillationen annehmen, ungefähr 11×10^{-6} Sec. Während dieser Zeit wird die entwickelte Wärme zum Theile durch die Oberfläche nach aussen abgegeben, zum Theile aber nach dem Inneren des Drahtes abgeleitet. Der letzte Theil ist, wie dies ein Vergleich der Wärmeleitungsfähigkeit und der Abkühlungsconstante lehrt, wohl vielmals grösser als der erste. Sehr schnell nach Aufhören der Schwingungen stellt sich jedoch ein Zustand her, wie er beim constanten Strom ebenfalls vorhanden ist; der Draht gibt nur noch Wärme nach aussen ab, und zwar proportional seiner jeweiligen Temperatur. Die Dauer dieser Periode ist gleich der Zeit, welche zwischen zwei Erregerfunken vergeht, also ungefähr $\frac{1}{23}$ Sec. Die Zeit also, während welcher der Draht mit einer grösseren Intensität strahlt als dies seiner mittleren Temperatur entspricht, ist sehr klein gegenüber der zweiten Periode.

Der Draht bildet für die durch Schwingungen entwickelte Wärme sozusagen ein Reservoir, in welchem sie gesammelt und in der Zwischenzeit, die zwischen zwei Erregerfunken vorgeht, wieder abgegeben wird.

Im Nachfolgenden wurde die Strahlung so wie früher, die Erwärmung aber durch die Widerstandsänderung gemessen. Diesmal waren an dem linearen Theil des Secundärinductors

zu beiden Seiten des Mittelstückes, worin sich die Versuchsdrähte befanden, Klemmen angelegt¹⁾ und dieser Theil mit der einen Rolle eines Differentialgalvanometers (im Nebenschluss) verbunden. Die zweite Rolle enthielt einen Compensationswiderstand mit grossem Querschnitt. Durch die beiden gegeneinander geschalteten Widerstände wurde ein Strom von passender Stärke geschickt, der den Versuchsdraht zunächst nur wenig erwärmte. Bei dieser Stromintensität wurden die beiden Widerstände mittels eines Nebenschlussrheostaten möglichst genau compensirt. Eine Verstärkung des Stromes oder die Erregung der Schwingungen bewirkte dann sofort einen Ausschlag am Galvanometer infolge der Erwärmung des Versuchsdrahtes.²⁾

Es schien mir am passendsten, zu diesem Theil der Versuche Drähte zu nehmen, bei denen die electrische Strömung möglichst stark in der Oberflächenschicht concentrirt ist, also Eisendrähte; ich habe daher zwei solche von verschiedener Dicke zu den Beobachtungen herangezogen.

Im Nachfolgenden beziehen sich die Buchstaben mit dem Index 0 auf Oscillationen, die Buchstaben ohne Index auf den constanten Strom. α gibt die Galvanometerausschläge, welche die Strahlung der Oberfläche messen, β diejenigen, welche der Widerstandsänderung entsprechen..

Tabelle X. Eisendraht (Dicke 0,0372 cm).

Leitfähigkeit des Drahtes bezogen auf Hg = 8,5; $D = 20$;
Differentialgalvanometerstrom = 0,043 Ampère.

Erwärmung durch electrische Schwingungen.

β_0	α_0	Mittel		$\frac{\alpha_0}{\beta_0}$
		β_0	α_0	
67	116			
192	353	145	260	1,79
175	312			
148	260			

1) Das Anlegen der Klemmen brachte eine sehr beträchtliche Störung in den Verlauf der electrischen Schwingungen im Secundärinductor. Die Erwärmung der Drähte war bedeutend geringer als ohne angelegte Klemmen.

2) Die von der Selbstinduction herrührenden Fehler wurden durch passende Formen der Compensationswiderstände eliminirt.

Erwärmung durch den constanten Strom — Steigerung der Intensität des Differentialgalvanometerstromes auf das 4,2 fache.

β	α	Mittel		$\frac{\alpha}{\beta}$
		β	α	
215	94			
207	91			
227	91	214	91	0,425
208	89			

Die Ausschläge β_0 und β beziehen sich auf eine verschiedene Galvanometerempfindlichkeit. Damit also die Verhältnisse unter sich vergleichbar werden, muss das letzte mit 4,2 multiplicirt werden. Ferner ist Rücksicht zu nehmen auf den Einfluss der Induction in den Zuleitungsdrähten, welcher sich auch jetzt, sowie in früheren Fällen bemerkbar machte. Es war auch hier ein Gegenthermoelement eingeschaltet; die beiden Thermoelemente compensirten sich nicht ganz, es war das Hilfselement etwas stärker, und der Einfluss der Zuleitung betrug ungefähr 3 Proc. des ganzen Effectes, und zwar wie gesagt im Sinne des compensirenden Elementes; daher sind die Werthe von α_0 um soviel zu erhöhen. Berücksichtigt man alle diese Umstände, so bekommt man

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ausstrahlung} \\ \text{Widerstandsänderung} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{für Schwingungen} = 1,84 \\ \text{für constanten Strom} = 1,78 \end{array}$$

Eine andere Bestimmung ergab die Werthe 2,05 und 1,90. In beiden Fällen zeigt sich bei Schwingungen ein grösserer Werth als beim constanten Strom; doch reicht der Unterschied kaum oder nicht weit über die Beobachtungsfehler hinaus.

Tabelle XI. Eisendraht (Dicke = 0,0094 cm).

Leitfähigkeit bezogen auf Hg = 9,1; $D = 40$ cm; Differentialgalvanometer = 0,0039 Ampère.

Erwärmung durch Schwingungen.

β_0	α_0	Mittel		$\frac{\alpha_0}{\beta_0}$
		β_0	α_0	
269	136			
146	66			
157	71	221	103	0,466
294	138			

Erwärmung durch constanten Strom. Steigerung der Intensität auf das 6,4fache.

β	α	Mittel		$\frac{\alpha}{\beta}$
		β	α	
303	21,8			
287	21,0			
330	21,5	311	2,8	0,070
332	22,2			
307	22,1			
309	22,0			

Die Correction wegen der Induction in den Zuleitungsdrähten macht hier nichts aus. Bringt man die Verhältnisse auf die gleiche Galvanometerempfindlichkeit, so bekommt man

Ausstrahlung	} für Schwingungen	= 0,466
Widerstandsänderung		= 0,446

Eine andere Bestimmung ergab die Werthe 0,488 und 0,463.

Auch hier ist ein schwaches Ueberwiegen des bei Schwingungen erhaltenen Verhältnisses zu constatiren. Bei nicht magnetisirbaren Metallen wird der Unterschied noch kleiner sein, und man begeht sicher keinen beträchtlichen Fehler, wenn man die bei Schwingungen entwickelte Wärmemenge durch einen Vergleich mit dem constanten Strom, im absoluten Werthe angibt, wie ich das in einem früheren Falle gethan habe.

Discussion der Resultate.

Tabelle XII.

Drahtsorte	Verhältniss der Wärmeentwicklung		Verhältnisse der specifischen Widerstände
	für Schwingungen	für constanten Strom	
Eisen } je 3 cm lang	7,0	0,46	0,49
Neusilber }			
Eisen } je 6 cm lang	5,0	0,41	0,49
Neusilber }			
Neusilber } je 6 cm lang	1,82	3,5	3,4
Messing }			
Neusilber } je 3 cm lang	4,1	50,3	12,0
Kupfer }			
Neusilber } je 6 cm lang	2,8	19,5	12,0
Kupfer }			
Kupfer, 6 cm lang	1,6	2,82	1,0
Kupfer, 3 cm lang			

Tab. XII gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate, welche sich auf die Wärmeentwicklung beziehen. Man ersieht aus derselben, dass die Wärmeentwicklung bei Schwingungen in ganz anderen Verhältnissen vor sich geht wie beim constanten Strom. Neben der Magnetisirbarkeit des Drahtes ist allerdings auch der specifische Widerstand des Drahtes für die Absorption der electricischen Energie maassgebend, doch in anderer Weise, wie beim constanten Strom. Diese Versuche bestätigen vollkommen meine früheren am Eisen gemachten Beobachtungen und ebenso die Untersuchungen von Bjerknes (l. c.). Wenn man die Metalle nach der Stärke der Wärmeentwicklung bei electricischen Schwingungen ordnet, so bekommt man nachstehende Reihenfolge: Eisen, Neusilber, Messing, Kupfer. Will man auch Maasszahlen für die Metalle dieser Reihe haben, so muss man berücksichtigen, dass sich die Drähte einer Combination nicht immer unter den gleichen, die Strahlung beeinflussenden Umständen befanden und dass auch die angewendeten Thermoelemente nicht immer gleich wirksam waren; darum sind auch die beobachteten Verhältnisse der Wärmeentwicklung beim constanten Strom nicht immer gleich dem Verhältnisse der specifischen Widerstände. Nimmt man darauf Rücksicht, so ergeben sich aus den Combinationen, bei welchen nur 6 cm lange Drähte verwendet wurden, folgende relative Werthe: Eisen : Neusilber : Messing : Kupfer = 10,5 : 1,75 : 1 : 1. Es sei jedoch dabei erwähnt, dass die Ermittlung der auf Kupfer bezüglichen Maasszahl mit Hülfe des für constante Ströme gefundenen Verhältnisses vielleicht nicht ganz correct und die Zahl selbst daher nur angenähert richtig ist.

Lord Rayleigh¹⁾ und Stefan²⁾ haben für den Widerstand, welchen Drähte dem Verlaufe electricischer Schwingungen entgegensetzen, Formeln berechnet, die bei sehr schnellen Schwingungen eine recht einfache Gestalt annehmen. Bezeichnet nach Stefan w den Widerstand eines Drahtes für constanten Strom, w' den für electricische Oscillationen, so ist

$$w' = w \left(\pi a \sqrt{\frac{n \mu}{\sigma}} + \frac{1}{4} \right).$$

1) Rayleigh, Phil. Mag. 21. 1886.

2) Stefan, Sitzungsber. 99. 1890.

In dieser Formel bedeutet n die Schwingungszahl, a den Halbmesser des Drahtes, μ die magnetische Permeabilität und σ den specifischen Widerstand, ausgedrückt in absoluten Einheiten. Für sehr grosse n geht die Formel über in

$$w' = w \pi a \sqrt{\frac{n \mu}{\sigma}},$$

welche mit der von Lord Rayleigh angegebenen identisch ist. Die Schwingungszahl betrug bei diesen Versuchen 9×10^7 , und man kann, ohne einen beträchtlichen Fehler, den letzten Ausdruck für w' nehmen. Die Rechnung wurde von Stefan unter der Voraussetzung durchgeführt, dass die electrische Strömung nur in einer Schicht stattfindet, welche gegen den Radius des Drahtes klein ist. Die neuesten Versuche von Bjerknes¹⁾ lehren, dass Schwingungen von der hier verwendeten Häufigkeit im Kupfer ungefähr 0,01 mm tief eindringen. Bei Neusilber, welches viel schlechter leitet als Kupfer, kommen sie aber jedenfalls tiefer. Der Halbmesser der hier benutzten Drähte war 0,18 mm; die theoretische Voraussetzung ist also nur angenähert erfüllt; eine exacte Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen ist daher nicht zu erwarten. Hier handelt es sich jedoch nur um Verhältnisse zwischen zwei Drähten, und da kann man wenigstens in solchen Fällen, wo die Bedingungen bei beiden Drähten nicht gar zu verschieden abweichen, annehmen, dass die Beobachtung und Rechnung nahe zum gleichen Resultate führen, falls die Theorie richtig ist. Dies trifft bei der Combination Neusilber — Messing zu.

Die in der Zeit dt entwickelte Joule'sche Wärme ist gegeben durch den Ausdruck $w i^2 dt$ beim constanten Strom und durch $w' i^2 dt$ bei den Schwingungen. Habe ich daher zwei gleich dicke Drähte mit den specifischen Widerständen σ und σ_1 , den Permeabilitätsconstanten μ und μ_1 , so wird das Verhältniss der entwickelten Wärmemengen

$$V_0 = \frac{w}{w'} \sqrt{\frac{\mu \sigma_1}{\mu_1 \sigma}}$$

sein, vorausgesetzt, dass die beiden Drähte von Schwingungen gleicher Intensität und Dauer durchflossen werden.

1) Bjerknes, Compt. rend. 115. 1892.

Betrachten wir also die Combination Neusilber—Messing. Hier ist $\mu = \mu_1 = 1$ und $\sigma_1/\sigma = 0,293$ zu setzen; daher

$$V_0 = \frac{w}{w'} \times 0,541.$$

Will man den so berechneten Werth von V_0 mit dem beobachteten vergleichen, so muss man auf eine eventuelle ungleiche Wirksamkeit der Thermoelemente Rücksicht nehmen; auch muss man beachten, dass vielleicht andere die Strahlung beeinflussende Umstände nicht in beiden Metallen gleich sind. Statt des Verhältnisses w/w_1 führe ich daher das beim constanten Strom beobachtete Verhältniss der Wärmeentwicklung ein und bekomme

$$V_{0 \text{ ber.}} = 3,52 \times 0,541 = 1,90.$$

Die Beobachtung ergab für V_0 die Werthe 1,80 und 1,85; beide in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten.

Die Combination Neusilber—Kupfer lieferte Resultate, welche mit den aus den Formeln abgeleiteten nicht harmoniren. Man muss aber da zunächst an den grossen Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Metalle denken; den theoretischen Voraussetzungen wird in sehr ungleicher Weise genügt. Für Neusilber—Kupfer (je 3 cm lang) ergibt sich $V_{0 \text{ ber.}} = 14,5$, während die Beobachtung 4,2 lieferte.

Die zweite Combination (je 6 cm lang) liefert die Werthe 5,6 berechnet und 2,8 beobachtet. Neben dem vorher erwähnten Umstande spielte aber auch die ungleiche Wärmeleitungsfähigkeit der beiden Metalle eine Rolle. Es scheint, als ob die durch Schwingungen erzeugte Wärme langsamer abgeleitet werden würde als die vom constanten Strom herührende. Mit Rücksicht auf die nur oberflächliche Wärmeentwicklung bei Schwingungen wäre dies ja erklärlich, obwohl die Versuche über das Verhältniss der Ausstrahlung zur Erwärmung, resp. Widerstandsänderung des Drahtes einen geringeren Einfluss erwarten liessen. Dass aber ein solcher Einfluss sicher vorhanden ist, lehrt ganz deutlich der Versuch mit der Combination Kupfer 6 cm : Kupfer 3 cm. In Zukunft wird es sich empfehlen, für solche Versuche, die auf eine Prüfung der Theorie hinausgehen, dickere und längere Drähte zu verwenden. Zur Berechnung des Werthes V_0 für die

Combination Eisen—Neusilber muss man in die Formel die Grösse μ einführen; sie lautet jetzt

$$V_0 = \frac{w}{w_1} \sqrt{\frac{\mu \sigma_1}{\sigma}}.$$

Bekanntlich kann μ sehr verschiedene Werthe annehmen, und bei unseren geringen Erfahrungen über die in solchen Fällen auftretende Magnetisirung ist es ganz unmöglich, irgend eine bestimmte Zahl für μ einzuführen. Wir wollen aber, gestützt auf den Versuch mit Neusilber—Messing, die Formel als richtig annehmen und daraus μ berechnen; wir bekommen dabei allerdings nur einen angenäherten Werth, da, wie gesagt, für unseren Neusilberdraht die theoretischen Voraussetzungen auch nur angenähert erfüllt sind. Man erhält aus den Beobachtungen mit den 3 cm langen Drähten $\mu = 111$, während die zweite Combination $\mu = 73$ liefert.¹⁾ Es wäre vielleicht eine, auch vom praktischen Standpunkte aus, dankbare Aufgabe, zu untersuchen, welchen Werth μ bei verschiedenen Intensitäten und bei verschiedener Dauer der Schwingungen annehmen kann. Man hätte da ziemlich weite Grenzen, von den in der Praxis üblichen Wechselströmen an bis zu den Oscillationen, welche den Strahlen electrischer Kraft entsprechen.

Bezüglich der Verzweigung sehr schneller electrischer Schwingungen lehrt die Theorie, dass für diese nur der Coefficient der Selbstinduction, nicht aber der Widerstand maassgebend ist. Der Coefficient der Selbstinduction S ist nach Stefan (l. c.) gegeben durch die Formel

$$S = 2l \left(\log \frac{2l}{ac} + \frac{1}{4\pi a} \sqrt{\frac{\mu \sigma}{n}} \right).$$

Darin bedeutet l die Länge des Drahtes; die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie vorher. c ist eine Constante, welche nach den verschiedenen Theorien der Induction verschiedene Werthe annimmt. Wir nehmen $c = e^{1/2}$, wie das der sogenannten electromagnetischen Theorie der Induction entspricht. Für unsere 6 cm langen Drähte wird das erste Glied der Formel innerhalb der Klammer = 4,97; das zweite

1) Dabei ist vorausgesetzt, dass von der entwickelten Wärmemenge nichts auf Rechnung der Hysteresis zu setzen ist.

gibt für Eisen, wenn man $\mu = 73$, $n = 9 \times 10^7$ und $\sigma = 11\,200$ annimmt, die Zahl 0,41; für alle anderen ist es zu vernachlässigen. Sind die Drähte gleich lang und gleich dick, so haben alle denselben Coefficienten der Selbstinduction, nur der von Eisen ist ungefähr 10 Proc. grösser. Der Theorie gemäss müssen sich also die Schwingungen, selbst das Eisen einbegriffen, nahezu in zwei gleiche Theile verzweigen, wenn die beiden Zweige gleich lang und gleich dick sind. Wir müssen daher in diesem Falle für das Verhältniss der Wärmeentwicklung durch die Schwingungen sehr nahe denselben Werth erhalten wie früher, wo die Drähte hintereinander geschaltet waren.

Die Beobachtung ergab für die Combination Eisen—Neusilber die Zahl 5,2 für das Wärmeentwickelungsverhältniss bei Verzweigung der Schwingungen und 5,0, als die Drähte hintereinander geschaltet waren. Der constante Strom theilte sich bei der Verzweigung so, dass er das Eisen 1,73mal so stark erwärmte wie das Neusilber, während früher bei gleichem Strom $V = 0,41$ erhalten wurde.

Die Verzweigung Neusilber—Kupfer lieferte $V_0 = 2,5$, gut übereinstimmend mit dem bei der Hintereinanderschaltung erhaltenen Werthe, während die Theilung des constanten Stromes $V = 0,117$ und die Erwärmung bei gleicher Intensität $V = 19,5$ ergab.

Hier lieferte die Beobachtung in der That überall Resultate, wie sie nach den theoretischen Ueberlegungen zu erwarten waren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

Der Widerstand, durch welchen die Wärmeentwicklung beim Durchgange electricischer Schwingungen von sehr kurzer Dauer bedingt ist, hängt von der Magnetisirbarkeit des betreffenden Drahtes und von der Drahtsorte selbst ab; von dieser jedoch in anderer Weise als beim constanten Strom. Für Drähte aus Eisen, Neusilber, Messing und Kupfer von 6 cm Länge und 0,018 cm Halbmesser ergibt sich bei Schwingungen eine Wärmeentwicklung, welche ungefähr durch die Relationen 10,5:1,75:1:1 gegeben ist; doch dürfte die auf Kupfer bezügliche Zahl etwas zu gross sein.

Wendet man auf diese Beobachtungen die von Stefan berechneten Formeln an, so zeigt sich bei der Combination Neusilber—Messing eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Die Combination Neusilber—Kupfer liefert nicht harmonirende Werthe, was zum Theile darauf zurückzuführen ist, dass bei diesen Versuchen nicht alle Bedingungen erfüllt waren, welche die Theorie voraussetzt.

Für die magnetische Permeabilität des Eisens wurde unter Zugrundelegung der Stefan'schen Formel in einem Falle die Zahl 111, im anderen 73 gefunden.

Die Beobachtungen haben gezeigt, dass bei der Verzweigung electrischer Schwingungen von sehr kurzer Dauer nur der Coefficient der Selbstinduction, nicht aber der Widerstand maassgebend ist.

5. Ueber Spitzenausströmung; von K. Wesendonck.

Im Interesse der Aufklärung des noch vielfach contro-versen Gebietes der electrischen Spitzenentladungen seien mir zu der interessanten Arbeit des Hrn. Precht¹⁾ einige Bemerkungen und Vergleiche mit den Beobachtungen einiger anderer Physiker gestattet.

Zunächst habe ich *nicht* behaupten²⁾ wollen, wie Hr. Precht p. 178 anzunehmen scheint, beim Ersetzen der Büschel durch Glimmen *trete stets eine Potentialerhöhung ein*, sondern *nur* in dem dort erwähnten, *von Faraday beobachteten Falle*, nicht mehr in dem von Gangain angegebenen. Es schien nach den mir bekannten Erfahrungen vielmehr anfangs zweifelhaft, ob Glimmen *et. par.* unter höheren Potentialen als Büschel vorhanden sein könne und ich stellte daher eine specielle Untersuchung des Falles an. Ich fand dann, wie l. c. p. 482 angegeben, dass Büschel auch bei constant gehaltenem Potential aus der glimmenden Electrode hervorbrechen, und ich glaubte dann warnen zu sollen vor Schlüssen allein aus der Art der Entladung auf die dazu nöthigen Spannungen. Ferner betonte ich p. 486 gelegentlich von Versuchen, bei denen ein Luftstrom gegen einen geladenen Pol getrieben wurde, es erfolge alsdann eine Aenderung des Modus der Ausströmung ohne eine solche des Potentials. Hrn. Precht's Resultat, dass eine Aenderung der Lichterscheinung an der Spitze nicht nothwendig eine Aenderung der Spannung in einem bestimmten Sinne zur Folge hat oder durch sie bedingt wird, stimmt also mit meinen Befunden gut überein.

Dass auch feine Spitzen nur von einer bestimmten recht merklichen Spannung an einen Leiter entladen, resp. selbst Electricität ausströmen lassen, war übrigens nicht nur aus

1) Precht, Wied. Ann. **49**. p. 150—184. 1893.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. **40**. p. 481 u. f. 1890.

einer Beobachtung von Dvořac, sondern auch aus denen von Riess¹⁾, Nahrwoldt²⁾ und einigen Angaben von mir bekannt³⁾, indem die Entladung aus einer scharfen Spitze aufhörte für pos. bei einer Electrometerangabe von 20° , für neg. bei 15° . Bei der stumpfen Spitze von ca. 10° Kegelöffnung, welche zu den Wied. Ann. Bd. 39 beschriebenen Versuchen diente und die einer abgeleiteten Platte in 34,1 mm Entfernung gegenüberstand, findet man nach den l. c. p. 607 gemachten Angaben ein Entladungspotential in der Gegend von 10 000 Volt. Auch die intermittirenden Ausströmungen unter kleineren Potentialen als den continuirlichen Entladungen entsprechen, sind von mir und zwar nicht gerade an besonders scharfen Spitzen beobachtet und gelegentlich kurz erwähnt worden.⁴⁾ Bei den an zweiter Stelle angeführten Versuchen handelt es sich darum zu zeigen, wie weit dem Aufhören des Leuchtens auch das Verschwinden des Ausströmens genau entspricht. Es sei mir gestattet, hier zu wiederholen, dass das Aussetzen beider Erscheinungen für nicht ganz feine Spitzen vollkommen zusammenfiel, dagegen gab eine ganz dunkel erscheinende Nähnadel, wenn die Spannung eben unter den Werth, welcher sichtbares Leuchten liefert, gesunken, noch immer eine Spur eines continuirlichen Stromes. Gegenüber einer Angabe des Hrn. Precht l. c. p. 169 sei übrigens bemerkt, dass ich gelegentlich von Versuchen über die Ventilwirkung schon hervorgehoben⁵⁾, dass das negative Leuchten leichter entsteht (nicht nur länger anhält bei abnehmender Spannung), als das positive, auch später sowohl den Anfang wie das Aufhören der Entladungen beobachtete⁶⁾, indem mit zunehmender wie abnehmender Spannung gearbeitet wurde. Stets fand sich dabei ein leichteres Ausströmen der negativen Electricität; auch Hr. Nahrwoldt bestimmte l. c. das leichtere Eintreten der negativen Entladung. Der Einfluss der Länge und der Configuration der Spitze ist auch bereits

1) Riess, Lehre von der Reibungsel. 1. § 246.

2) Nahrwoldt, Wied. Ann. 31. p. 471 u. 472. 1887.

3) K. Wesendonck, Wied. Ann. 30. p. 1 ff. 1887.

4) K. Wesendonck, Wied. Ann. 30. p. 34. 1887 und Naturw. Rundschau. 37. p. 302. 1887.

5) K. Wesendonck, Naturw. Rundschau 37. p. 303. 1887.

6) K. Wesendonck, Wied. Ann. 39. p. 606. 1890.

früher bemerkt worden¹⁾; was Hr. Precht über die Unwirksamkeit sehr kleiner Erhebungen mittheilt, stimmt gut überein mit kürzlich veröffentlichten Beobachtungen des Verfassers.²⁾ Doch scheint mir der Einfluss der Form der äussersten Spitze *cet. par.* noch der näheren Aufhellung bedürftig, wozu bis jetzt meines Wissens nur Chattock einen Anfang gemacht.³⁾ Das Ergebniss, welches Hr. Precht mit einem Büschel von Spitzen erhielt, dass dieser die Electricität schwerer ausströmen lasse, als eine einzelne Spitze ist im Einklang mit älteren Angaben⁴⁾, während die Hrn. v. Obermayer und v. Pichler⁵⁾ eine Erleichterung des Ausströmens constatiren, wenn die Entladung bereits eingetreten. Der Befund (l. c. p. 163), dass die beobachteten Anfangspotentiale nur mangelhafte Uebereinstimmung zeigen, ist nach den starken Schwankungen der Stromstärke die zu Zeiten von mir bei constant gehaltener Spannung bemerkt wurden und den ebenfalls erhaltenen inconstanten Angaben des Electrometers für die Potentiale, bei denen Entladung eben beginnt oder aufhört⁶⁾, nicht auffallend. Die Spannungen, welche einer gewissen constanten Stromstärke entsprechen, gibt Hr. Precht p. 180, sie variiren zwischen 8000 und 8450 Volt, würde unter diesen Umständen stets auf eine bestimmte Electrometerablesung eingestellt worden sein, so hätte man bei dem steilen Ansteigen der Tafel I, Fig. 15 gegebenen Curven nicht unerheblich verschiedene Angaben des Galvanometers erhalten. Ein länger fortgesetzter Uebergang derselben Electricitätsart von Spitze zu Platte hatte übrigens bei meinen Untersuchungen auch in staubfreien Gasen, die nach Hrn. Nahrwoldt eine merkliche Ladung nicht annehmen, dennoch häufig, aber nicht immer, eine Erschwerung des Ausströmens zur Folge, entsprechend Hrn. Precht's Resultat,

1) Mascart, Wallentin. 1. p. 157—158. 1883; Riess, Lehre von der Reibungsel. 1. § 241.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. 49. p. 298 u. 299. 1893.

3) Chattock, Phil. Mag. (5) 32. p. 285. 1891. Vgl. Riess, Lehre von der Reibel. 1. § 242.

4) Kuhn, Angewandte Electr. p. 11. 1866. Vgl. Wiedemann, Electr. 1. p. 93. 1893.

5) v. Obermayer und v. Pichler, Wien. Ber. 2. 1886. Vgl. Holtz, Blitzableiter. p. 19. 1878.

6) K. Wesendonck, Wied. Ann. 39. p. 607 u. 611. 1890.

dass der Werth des Entladungspotentials nicht unabhängig davon ist, ob kurz zuvor ein Ausströmen von Electricität aus der Spitze stattgefunden hat oder nicht. Eine Abstumpfung der Spitze ist bei meinen Versuchen indessen wohl nicht als Ursache anzunehmen, da ja die Verkleinerung der Leitfähigkeit keine dauernde war, höchstens ist wohl an eine Veränderung der Oberfläche zu denken, die bei ruhigem Stehen wieder verschwindet.¹⁾ Ein bestimmter Einfluss von ruhigem Stehen der Apparate, vom Einfüllen frischer Gase²⁾ und dem vorherigen Passiren entgegengesetzter Ladungen liess sich nicht feststellen, die von Hrn. v. Obermayer³⁾ erwähnte Druckabnahme bei Luft fand sich übrigens damals auch, aber nicht regelmässig (p. 596). Doch möchte ich mir erlauben, hier nochmals zu betonen, dass in den p. 599 angeführten Januarbeobachtungen ein Zustand erreicht wurde, *bei dem alle Arten von Schwankungen nur noch recht gering waren*. Was die Beobachtungen an Wasserstoff betrifft, so stimmen die Angaben des Hrn. v. Obermayer mit den meinigen darin überein, dass *H* eine bedeutend grössere Leitfähigkeit als Luft besitzt und letzterer fand speciell eine erhebliche Begünstigung der negativen Electricität.⁴⁾ Nach Hrn. Precht ist das Verhältniss der Anfangspotentiale für Luft und Wasserstoff bei

$$+ = \frac{2750}{2125} = 1,294,$$

bei

$$- = \frac{2055}{1550} = 1,32,$$

während Hr. v. Obermayer⁵⁾ unter nahezu gleicher Stromstärke für dieses Verhältniss 2,5 ca. findet. Bei Hrn. Precht's Anfangspotentialen ist eine erhebliche Begünstigung negativer Entladungen durchaus nicht vorhanden, obige Quotienten sind ja nahe gleich, indessen sei hier auf die bedeutende Abnahme der Stromstärke der negativen Ladungen hingewiesen, welche nach längerem Durchgehen von Electricität bei nicht ganz

1) Vgl. Wied. Ann. **39**. p. 616. 1890.

2) Frisches Einfüllen von Luft erhöhte einmal die Leitfähigkeit.

3) v. Obermayer, Wien. Ber. **102**. p. 28. 1891.

4) l. c. p. 4 u. p. 28.

5) l. c. p. 611.

reinem Wasserstoff sich zeigte und die bei Entladung wieder verschwand. Stickstoff und Luft haben nach Hrn. Precht beinahe dieselben Entladungspotentiale, entsprechend der fast gleichen Leitfähigkeit in meinen Versuchen für positive Electricität, dagegen fand sich bei diesen wieder eine Begünstigung der negativen Electricität im Vergleich zu Luft, während Hr. Precht die nahe gleichen Zahlen 2050 und 2000 angibt. Das Material der Spitze hat übereinstimmend nach den Hrn. v. Obermayer und Precht keinen merklichen Einfluss auf die Entladung¹⁾; die Beobachtung, dass an einer stumpfen Spitze grössere negative Werthe sich ergeben können, stimmt mit meinen Befunden²⁾ überein.

Die Anwendung eines Galvanometers mit nicht besonders gut voneinander isolirten Windungen dürfte übrigens vielfach Bedenken hervorrufen, bei doch stets mehr oder minder discontinuirlichen Entladungen, wie es wohl hier der Fall ist; eine Controlle solcher Galvanometerangaben möchte wohl manchem Physiker erwünscht erscheinen.

Zu Bedenken gibt vielleicht auch die Berechnung über die Wirksamkeit der Blitzableiter Anlass, nicht nur wegen der dabei verwendeten Extrapolation der Wolkenspannung aus den Ergebnissen von Laboratoriumsversuchen.³⁾ Zu beachten erscheint hier unsere Unkenntniss der genaueren Umstände, unter denen die Blitzbildung vor sich geht. Regenmassen in der Nähe der Entladungsstellen können eventuell wie genäherte isolirte Leiter wirken, andererseits auch etwa wie angefügte Spitzen und so das Funkenpotential erheblich verändern. Der Vergleich mit einem Plattencondensator dürfte dann auch nicht mehr annähernd passen und viel zu hohe Potentiale voraussichtlich liefern. Die Wolke als unendlich fern zu betrachten, scheint mir auch nicht ganz berechtigt, sie bewirkt ja gerade durch Influenz erst die Spitzenausströmung. Man darf wohl nicht einfach dem Blitzableiter das Wolkenpotential beilegen und die Wolke als neutral ansehen, denn Versuche von Hrn.

1) l. c. p. 173 u. p. 18.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. 30. p. 32 u. 33. 1887; 49. p. 295 u. 296. 1893.

3) Vgl. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 231. 1893.

Heydweiller²⁾ über die Entladungen zwischen verschiedenen grossen Kugeln geben für dieselbe Schlagweite durchaus nicht dasselbe Potential, wenn die kleinere abgeleitet, die grössere isolirt ist, wie im umgekehrten Falle. Auch scheint mir, wenn man die Umkehrung vornimmt, muss man nicht der isolirten Spitze allein, sondern der ganzen Erdoberfläche mit allen leitend damit verbundenen Gegenständen das betreffende Entladungspotential geben. Blitzableiter und Erde befinden sich ja in Wirklichkeit auch auf demselben Potential, wenn von der Wolke influenzirt. Alsdann hängt die Wirkung der Spitzen aber noch davon ab, wie sehr diese ihre Umgebung überragt. Denkt man sich die Erde geladen, so dürfte immer aber noch eine starke Influenz auf die Wolke in Betracht zu ziehen sein. Dass bei schneller Potentialerhöhung einer Wolke, wie das beim Gewitter vielfach mit gutem Grunde angenommen wird, die Spitzenausströmung als nur wenig belangreich anzusehen, scheint mir in wohlbegründeter Weise bereits in dem Gutachten²⁾ der Berliner Akademie ausgeführt zu sein.

Berlin, 4. August 1893.

1) Heydweiller, Wied. Ann. 49. p. 233. 1893.

2) Monatsberichte für 1880 p. 754. Vgl. Holtz, Blitzableiter. p. 18. Greifswald, Bamberg, 1878.

**6. Notiz über eine einfache
Methode, um dielectricische Flüssigkeiten auf ihr
Leitungsvermögen zu untersuchen; von
K. R. Koch.**

In neuerer Zeit sind vielfach Untersuchungen über das Zusammenbestehen von Dielectricitätsvermögen und electrolytischer Leitungsfähigkeit angestellt worden. Beschäftigt mit einer Untersuchung, bei der ich möglichst schnell über das Isolationsvermögen in qualitativer Weise Auskunft zu erhalten wünschte, habe ich folgende Methode als sehr brauchbar und schnell zum Ziele führend gefunden. Nimmt man an, dass die electriche Leitung in dielectricischen Flüssigkeiten electrolytischer Natur ist, so wird man an zwei in dieselbe eingesenkten Electroden, die mit einer galvanischen Batterie verbunden sind, eine galvanische Polarisation zu erwarten haben. In gewöhnlicher Weise lässt sich dieselbe natürlich galvanometrisch oder electrometrisch nicht messen. Man kann jedoch ein Capillarelectrometer, in welchem man den Electrolyten durch die zu untersuchende Flüssigkeit selbst ersetzt, in passender Weise derartig empfindlich machen, dass das Vorhandensein einer Polarisation und damit die electrolytische Leitungsfähigkeit nachgewiesen werden kann. Ein gewöhnliches Lippmann'sches Capillarelectrometer war hierfür nicht brauchbar; empfindlicher ist dasselbe in der Dewar'schen Form.¹⁾ Dies Electrometer besteht bekanntlich aus einem horizontalen Rohr von ca. 1 mm Weite, das beiderseits mit Quecksilbergefäßen communicirt und bis zum Niveau des Verbindungsrohres mit Quecksilber gefüllt ist; die Quecksilbermasse im Rohre ist getrennt durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wenn das Instrument in gewöhnlicher Weise zur Messung von electromotorischen Kräften benutzt werden soll; in dem vorliegenden Fall war die verdünnte Schwefelsäure ersetzt durch einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz. Verbindet man nun

1) Dewar, Nature 15. p. 210. 1877.

die beiden Zuleitungsgefässe des Electrometers mit den Polen einer Batterie, so tritt je nachdem man die Stromrichtung wählt, sofort ein Wandern des Tropfens in der einen oder anderen Richtung ein, wenn die Substanz electrolytisch leitet und mithin an den gegenüberliegenden Quecksilberoberflächen Polarisation eintritt. Bei diesen schlecht leitenden Flüssigkeiten sollte der Tropfen eine Länge von $\frac{1}{3}$ mm nicht überschreiten.

In dieser Weise untersucht zeigten *alle* benutzten dielectricischen Flüssigkeiten ohne Ausnahme Polarisation und zwar fand die Bewegung des Tropfens soweit meine Untersuchungen reichen immer im Sinne einer durch die Polarisation wachsenden Oberflächenspannung an der Kathode statt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Ursache dieser Leitungsfähigkeit, z. B. beim Benzol, Verunreinigungen der Substanz sind, was mir aus folgenden Beobachtungen zu folgen scheint. Lässt man den Strom eine längere Zeit geschlossen, so vermindert sich die Beweglichkeit des Tropfens bedeutend. Ebenso genügt es den Apparat einige Tage ruhig sich selbst zu überlassen, um die Leitungsfähigkeit der dielectricischen Flüssigkeit bedeutend zu verkleinern.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so sollte es möglich sein durch sorgfältiges Reinigen der Substanz auch die Polarisation und entsprechend die Leitungsfähigkeit möglichst zu verkleinern. Ich wählte zu meinen Versuchen Benzol (nicht Benzin, weil dies kein definirter Körper ist), das Hr. Prof. Dr. Häussermann im chemisch-technischen Laboratorium der hiesigen Hochschule, die Güte hatte, für mich in möglichster Reinheit darstellen zu lassen. Als dies in der erwähnten Weise im Electrometer untersucht wurde, zeigte auch dies ebenso wie das käufliche starke Polarisation, trotzdem das Electrometer vorher sorgfältig gereinigt und getrocknet war, und mehrfach destillirtes Quecksilber angewandt wurde. Erst als, ausser den angeführten Vorsichtsmaassregeln, auch das Quecksilber heiss (ca. 120°) in den heissen Apparat eingefüllt wurde, zeigte das sorgfältig gereinigte und trockene Benzol keine Polarisation selbst bei hohen electromotorischen Kräften. Das Benzol in grösster Reinheit scheint demnach ein vollkommener Isolator für Electricität zu sein, die beob-

achtete Leitungsfähigkeit rührt von Verunreinigungen, speciell von Feuchtgkeit her, die sich bei diesen Versuchen auf der Oberfläche des Quecksilbers befunden haben mag. Diejenigen Methoden zur Bestimmung der Dielectricitätsconstanten dielectriche Flüssigkeiten, deren Resultat durch ein etwaiges Leitungsvermögen der Flüssigkeiten beeinflusst werden, müssen demgemäss zu ungenauen Resultaten führen, da es bei der gewöhnlichen Anordnung und den verhältnissmässig grossen Massen und Flächen, die dabei in Betracht kommen, schwerlich gelingen mag die Verunreinigungen und das Feuchtwerden zu verhindern.

Die Methode ist an Empfindlichkeit einer galvanometrischen Messung mit einem hochempfindlichen astatischen Thomson'schen Galvanometer gleichwerthig wenn nicht überlegen.

Stuttgart, Phys. Inst. d. techn. Hochschule, 1893.

7. Ueber die Susceptibilität des Sauerstoffs; von R. Hennig.

(Hierzu Taf. XL.)

Einleitung.

Zur Vergleichung der magnetischen Drucke, welche zwei verschiedene Gase in demselben Magnetfelde erleiden, hat Toepler ein Verfahren angegeben¹⁾, welches sich gegenüber anderen Methoden dadurch auszeichnet, dass es durch eine einzige Beobachtung unmittelbar die Differenz der zu vergleichenden Drucke ergibt. Das Princip dieses Verfahrens ist kurz das folgende:

Eine schwach geknickte Glasröhre (Fig. 1), welche an der Knickungsstelle einen kurzen Flüssigkeitsfaden enthält, wird derart in ein homogenes Magnetfeld gebracht, dass die Ebene der Schenkel vertical liegt und die Schenkel annähernd gleiche Neigung gegen den Horizont besitzen; der Flüssigkeitsfaden muss sich vollständig im Magnetfelde befinden, während die Enden der Röhre über dasselbe hinausragen. Befindet sich dann beiderseits des Flüssigkeitsfadens in der Röhre dasselbe Gas, so bleibt der Stand der Flüssigkeit bei Erregung des Feldes ungeändert, da die auf die Flüssigkeitskuppen ausgeübten magnetischen Drucke sich gegenseitig aufheben. Werden dagegen beide Schenkel der Röhre mit verschiedenen Gasen angefüllt, so tritt bei Erregung des Feldes eine Verschiebung des Flüssigkeitsfadens ein, die nach der Seite des Gases mit kleinerer Susceptibilität gerichtet ist und aus deren Grösse sich die Differenz der Susceptibilitäten der beiden Gase leicht im absoluten Maasse bestimmen lässt. Es werden nämlich, wenn wir mit κ_1 und κ_2 die Susceptibilitäten der beiden Gase, mit κ_0 die Susceptibilität der Trennungsflüssigkeit und mit H die Feldstärke bezeichnen, auf die beiden Flüssigkeitskuppen magnetische Drucke p_1 und p_2 ausgeübt,

1) Toepler u. Hennig, Sitzungsber. der Akad. der Wiss. zu Berlin vom 15. März 1888, sowie Wied. Ann. **34**. p. 790. 1888.

welche nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtet sind und beziehentlich die Grösse haben:

$$p_1 = \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{2} H^2, \quad p_2 = \frac{\kappa_2 - \kappa_0}{2} H^2.$$

Hieraus folgt eine Differenz der magnetischen Drucke von der Grösse:

$$(1) \quad p_1 - p_2 = \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} H^2,$$

durch welche die erwähnte Verschiebung des Flüssigkeitsfadens hervorgebracht wird. Diese Verschiebung dauert so lange, bis die Differenz der magnetischen Drucke durch den entstehenden hydrostatischen Druck P aufgehoben wird. Die Grösse des letzteren ist aber bei kleinem Knickungswinkel der Röhre gegeben durch den Ausdruck:

$$(2) \quad P = a \cdot \alpha \cdot \sigma,$$

wobei a die horizontale Verschiebung des Flüssigkeitsfadens in Centimetern, α den spitzen Winkel zwischen den Schenkeln der Röhre in Bogenmaass, und σ das specifische Gewicht der Flüssigkeit in Dynen pro Kubikcentimeter darstellt. Sonach ergibt sich aus der beobachteten Horizontalverschiebung des Flüssigkeitsfadens der Unterschied der Susceptibilitäten der beiden Gase nach der Formel:

$$(3) \quad \kappa_1 - \kappa_2 = \frac{2 a \alpha \sigma}{H^2}.$$

Diese Formel bleibt auch bestehen, wenn der Flüssigkeitsfaden nicht homogen ist, sondern wenn seine Susceptibilität von Querschnitt zu Querschnitt variirt. Man überzeugt sich hiervon leicht, wenn man sich den ganzen Flüssigkeitsfaden in unendlich dünne Schichten zerlegt denkt und die Summe der Druckdifferenzen für alle Schichten bildet; man erhält dann für die gesammte auf den Flüssigkeitsfaden in seiner Bewegungsrichtung wirkende Druckdifferenz wieder die frühere Formel.¹⁾ Hiermit ist aber zugleich ausgesprochen, dass eine

1) Man kann sich auch experimentell überzeugen, dass eine Unhomogenität des Flüssigkeitsfadens keinen wesentlichen Einfluss hat. Bringt man in einer geknickten Röhre einen beiderseits durch Luft begrenzten Faden von Eisenchloridlösung in ein nahezu homogenes Magnetfeld, so bemerkt man keinen wesentlichen Unterschied der Erscheinung, ob der Faden homogen ist oder an dem einen Ende mit Wasser verdünnt wird.

Aenderung der Flüssigkeitskuppen durch Absorption der angrenzenden Gase auf die Methode keinen Einfluss hat. Die Absorption könnte höchstens durch Aenderung der hydrostatischen und Capillaritätsverhältnisse die Gleichgewichtslage des Fadens beeinflussen; doch ist dieser Einfluss offenbar praktisch zu vernachlässigen; er lässt sich ausserdem durch zweckmässige Anordnung der Beobachtungen vollständig eliminieren.

Die Formel (3) bedarf einer Correction, wenn das Magnetfeld, wie es praktisch meist der Fall sein wird, nicht ganz homogen ist. Man hat dann ausser der Verschiebung α des Flüssigkeitsfadens, welche eintritt, wenn beide Schenkel der Röhre mit den zu vergleichenden Gasen 1 und 2 gefüllt sind, noch zu beobachten die Verschiebung, welche man bei derselben Lage der Röhre erhält, wenn man beide Schenkel entweder mit dem Gase 1, oder aber beide Schenkel mit dem Gase 2 anfüllt. Bezeichnet man diese Verschiebungen mit α_1 , bez. α_2 , ferner die Feldstärken an beiden Flüssigkeitskuppen mit H_1 , bez. H_2 , so erhält man für die Differenz der Susceptibilitäten die corrigirten Formeln¹⁾:

$$(3a) \quad \kappa_1 - \kappa_2 = \frac{2(\alpha - \alpha_1)\alpha\sigma}{H_1^2}$$

oder

$$(3b) \quad \kappa_1 - \kappa_2 = \frac{2(\alpha - \alpha_2)\alpha\sigma}{H_2^2}.$$

1) Bei Füllung mit verschiedenen Gasen sind die auf die Flüssigkeitskuppen ausgeübten Drucke:

$$p_1 = H_1^2 \cdot \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{2}, \quad p_2 = H_2^2 \cdot \frac{\kappa_2 - \kappa_0}{2},$$

mithin

$$\begin{aligned} p_1 - p_2 &= \alpha\alpha\sigma = H_1^2 \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} + (H_1^2 - H_2^2) \frac{\kappa_2 - \kappa_0}{2} \\ &= H_2^2 \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} + (H_1^2 - H_2^2) \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{2}. \end{aligned}$$

Bei Füllung beider Schenkel mit dem Gase 1 oder mit dem Gase 2 erhält man die Bezeichnungen:

$$\alpha_1 \alpha \sigma = (H_1^2 - H_2^2) \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{2},$$

oder

$$\alpha_2 \alpha \sigma = (H_1^2 - H_2^2) \frac{\kappa_2 - \kappa_0}{2}.$$

Hieraus ergeben sich die obigen Formeln.

Sind z. B. die zu vergleichenden Gase Sauerstoff (1) und atmosphärische Luft (2), so würde bei Anwendung der Formel (3b) a_2 die Verschiebung des Flüssigkeitsfadens bei beiderseitiger Luftfüllung, H_1 die Feldstärke am Orte der an Sauerstoff grenzenden Flüssigkeitskuppe bezeichnen.

In der eingangs erwähnten ersten Publication der Methode haben die Verfasser die Susceptibilitäten, oder vielmehr die von Quincke eingeführten magnetischen Constanten $k = (\pi/2g)$ einer Reihe von Gasen mitgetheilt, doch wurde damals auf die Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerthe kein besonderes Gewicht gelegt; vielmehr dürften diese Werthe schon wegen der Unvollkommenheit der damaligen Feldstärkebestimmungen sehr unsicher sein. Es bestand die Absicht¹⁾, die Beobachtungen mit verbesserten Hilfsmitteln fortzusetzen, wobei zur Erzielung genauerer Resultate der Apparat derart abgeändert werden sollte, dass er die Vergleichung zweier Gase in comprimirtem Zustande gestattete.

Fast gleichzeitig mit unserer Publication erschien eine ausführliche Arbeit von Quincke²⁾ über denselben Gegenstand, in der die Gase gleichfalls in comprimirtem Zustande, und zwar unter Drucken bis zu 40 Atmosphären, untersucht werden. Die Beobachtungsmethode, deren Einzelheiten als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, war eine Differenzmethode: es wurden die Steighöhen eines magnetischen Manometers gemessen, wenn sich über der Flüssigkeit das eine mal ein Vacuum, das andere mal das zu untersuchende Gas befand. Auf diese Weise wurden die magnetischen Constanten, d. h. die Werthe $\pi/2g$ für eine grössere Anzahl von Gasen unter sehr verschiedenen Drucken und Feldstärken bestimmt; die Quincke'sche Arbeit ist wohl die umfassendste, die über diesen Gegenstand bis jetzt existirt; indessen zeigen die erhaltenen Resultate noch immer sehr beträchtliche Abweichungen untereinander, was bei den mannichfachen Fehlerquellen derartiger Differenzbeobachtungen nicht Wunder nehmen kann.

In ähnlicher Weise wie Quincke bestimmt auch du Bois³⁾ die Susceptibilität des Sauerstoffes aus Differenzbeobachtungen,

1) Vgl. die letzte Seite der genannten Abhandlung.

2) Quincke, Wied. Ann. **34.** p. 401. 1888.

3) du Bois, Wied. Ann. **35.** p. 37. 1888.

indem er die Flüssigkeit des magnetischen Manometers abwechselnd unter Leuchtgas und unter Sauerstoff bringt und die Susceptibilität des Leuchtgases gleich Null setzt.

In neuester Zeit sind noch zwei Arbeiten von Curie¹⁾ und von Dewar²⁾ über denselben Gegenstand erschienen. Curie benutzt im Princip die schon von Becquerel und Faraday angewandte Methode: es werden die Kräfte verglichen, welche auf eine in einem unhomogenen Magnetfelde befindliche Glasbirne ausgeübt werden, wenn dieselbe das eine mal mit Wasser, das andere mal mit comprimirtem Sauerstoff von gegebenem Druck und gegebener Temperatur angefüllt ist. Die verwendeten Drucke gehen von 5—20 Atmosphären, die Temperaturen von 20—450 Grad, die Feldstärken am Orte der Glasbirne von 200—1350 abs. Einheiten. Es folgt aus den Versuchen, dass die Susceptibilität des Sauerstoffes von der Feldstärke unabhängig, dagegen dem Gasdrucke direct und dem Quadrate der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Für Sauerstoff von der Temperatur 20° ergibt sich der auf die Masseneinheit bezogene Magnetisirungscoefficient 145 mal so gross, als der des Wassers.

Dewar endlich demonstirt die magnetischen Eigenschaften verflüssigten Sauerstoffs, ohne jedoch eine exacte Messung der Susceptibilität desselben vorzunehmen; der von ihm angegebene Werth dieser Grösse ($\frac{1}{1000}$ von der des Eisens) kann wohl nur als ein Näherungswerth betrachtet werden.

Obgleich von den genannten Arbeiten die ersten beiden unmittelbar nach unserer ersten Publication erschienen, und obgleich namentlich die Quincke'sche Arbeit in ihrem Umfange weit über den Rahmen unserer eigenen Beobachtungen hinausging, hielten wir doch die Vorzüge der Compensationsmethode, welche durch die Toepler'sche „Drucklibelle“ ermöglicht wird, für erheblich genug, um eine Fortsetzung unserer Beobachtungen nicht für überflüssig zu erachten.

Im Einverständniss mit Hrn. Toepler habe ich diese Untersuchungen seither selbständig weitergeführt und habe

1) Curie, *Compt. rend.* **115.** p. 1292. 1892.

2) Dewar, *Electr.* **29.** p. 169. 1892.

mich zunächst bemüht, dem Apparate eine Form zu geben, die die directe Vergleichung comprimierter Gase gestattete. Ausserdem war ich bemüht, unter den bekannteren Methoden der Feldstärkebestimmung diejenige ausfindig zu machen, die für meine Zwecke am geeignetsten erschien und die insbesondere gestatten sollte, die Feldstärkebestimmungen immer gleichzeitig mit den magnetischen Beobachtungen an den Gasen vorzunehmen. Die Erläuterung dieser Methode bildet den ersten Theil der vorliegenden Abhandlung, die Beschreibung des magnetischen Druckapparates und die Uebersicht der bis jetzt damit angestellten Versuche den zweiten Theil.

Die Untersuchungen sind im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt worden. Gern hätte ich dieselben auf eine grössere Anzahl von Gasen erstreckt, was jedoch durch meine inzwischen erfolgte Uebersiedelung nach Riga verhindert worden ist. Ich musste mich deshalb auf die im Nachfolgenden mitgetheilten Beobachtungen am Sauerstoff beschränken, welche indessen zur Genüge darthun, dass die Methode den von ihr erwarteten Grad von Zweckmässigkeit und Zuverlässigkeit im Vergleich mit anderen besitzt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Geheimrath Toepler für die gütige Anregung und Förderung, die er meiner Arbeit nach jeder Richtung hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

I. Theil.

Bestimmung der Feldstärke.

Besondere Sorgfalt habe ich auf die Bestimmung der Feldstärke verwendet; es sei mir deshalb gestattet, mein Verfahren mit einiger Ausführlichkeit darzulegen.

Von der bei den Beobachtungen des Jahres 1888 angewendeten Methode des mit Eisenchloridlösung gefüllten Quincke'schen Manometers wurde von vornherein Abstand genommen, da ich erstens die Messungen möglichst direct, d. h. unabhängig von den Angaben anderer Beobachter auszuführen wünschte, und da zweitens gerade die genannte Methode in der starken Reibung der Flüssigkeit, in Concentrationsänderungen, vielleicht auch in chemischen Ver-

änderungen derselben und in Ungleichmässigkeiten der Benetzung so mannichfache Fehlerquellen besitzt, dass sie mir zu genauen Messungen wenig geeignet erscheint.

Von anderen Methoden der Feldstärkebestimmung habe ich für meine Zwecke besonders die folgenden drei in Betracht gezogen:

1. *Die optische Methode*, Bestimmung der Feldstärke aus der Drehung der Polarisationsebene in einer Schicht von Schwefelkohlenstoff. Diese Methode gestattet bei Anwendung empfindlicher Polarisationsapparate recht genaue Messungen; auch dürfte die in Betracht kommende Verdet'sche Constante des CS_2 durch Beobachtungen von verschiedenen Seiten mit hinreichender Sicherheit festgestellt sein. Andererseits hat aber die Methode den Nachtheil, dass sie für jede Messung umständliche Vorbereitungen und zeitraubende Einstellungen bei völlig verdunkeltem Zimmer erfordert und dass sie die Bestimmung der Feldstärke nur an einer einzigen Stelle des Magnetfeldes, der durchbohrten Mitte der Eisenkerne des Electromagneten entsprechend, gestattet. Zur dauernden Verwendung während der Untersuchung der Gase erwies sich deshalb diese Methode als ungeeignet.

2. *Die Inductionsmethode*. In das Magnetfeld wird eine Spule von bekannter Windungsfläche rasch eingeführt und die inducirte Strommenge aus dem Ausschlage eines ballistischen Galvanometers bestimmt. Diese Methode, die auch Quincke bei seinen magnetischen Untersuchungen der Flüssigkeiten und Gase verwendet, erfordert zwar eine einmalige sorgfältige Bestimmung schwieriger Hilfsgrössen, nämlich der Windungsfläche der Spule, des Reductionsfactors, der Schwingungsdauer und des Dämpfungsverhältnisses des Galvanometers und des Widerstandes der Inductionsleitung; sie gestattet dann aber auch eine bequeme und hinreichend genaue absolute Messung der Feldstärke an beliebigen Punkten des Magnetfeldes, die sich ohne zeitraubende Vorbereitungen beliebig oft wiederholen lässt. Für meine Zwecke musste ich jedoch auch von der dauernden Verwendung dieser Methode absehen, da mein magnetischer Druckapparat die Einführung der Spule zwischen die Pole des Ruhmkorff'schen Electromagneten nicht gestattete.

3. *Die Methode des Bifilargalvanometers*, die, von W. We-

ber zur absoluten Stromstärkebestimmung ersonnen¹⁾, zuerst von F. Kohlrausch zur Bestimmung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus verwendet²⁾ und neuerdings von F. Stenger in sehr zweckmässiger Weise zur Intensitätsmessung starker Magnetfelder mit horizontalen Kraftlinien umgestaltet worden ist.³⁾ Das Princip dieser Methode ist folgendes:

Eine Drahtrolle von der Windungsfläche F ist an einer Biflarsuspension von der Directionskraft D befestigt, durch deren Aufhängedrähte ein Strom von der Intensität i zur Rolle geleitet wird. Die Axe der Rolle liegt horizontal, die Windungsebenen parallel den Kraftlinien des Feldes. Beim Durchleiten des Stromes i wird auf die Rolle ein horizontales Drehmoment vom Betrage $H F \cos \alpha$ ausgeübt (wo α den Ablenkungswinkel und H die Feldstärke bedeutet), das durch das Drehmoment der Biflarsuspension $D \sin \alpha$ compensirt wird. Durch Gleichsetzung beider Ausdrücke ergibt sich für die Horizontalintensität des Magnetfeldes die Formel

$$H = \frac{D}{F i} \operatorname{tg} \alpha.$$

Beobachtet man gleichzeitig die Stromstärke i an einem Galvanometer vom Reductionsfactor C , so hat man $i = C \cdot \operatorname{tg} \beta$ und erhält demnach

$$H = \frac{D}{F \cdot C} \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta}.$$

Diese Methode bietet in ihrer Anwendung mannichfache Vortheile. Zunächst gestattet sie, durch Aenderung der Stromstärke i die Bestimmung der Feldstärke H innerhalb sehr weiter Grenzen mit fast gleicher Genauigkeit durchzuführen. Dann sind die eigentlichen Beobachtungen, nachdem die Constanten der Versuchsanordnung einmal ermittelt sind, sehr bequem anzustellen; sie bestehen nur in der Messung der beiden Winkel α und β , die mit grosser Genauigkeit mittels Spiegel und Scala ausgeführt werden kann. Benutzt man eine Stromquelle von constanter electromotorischer Kraft, z. B. einen

1) W. Weber, Pogg. Ann. 55. p. 181. 1842.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 138. p. 2. 1869.

3) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 312. 1888.

Accumulator, so kann man sich die wiederholte Beobachtung des Winkels β in den meisten Fällen ersparen und es besteht dann die ganze Feldstärkebestimmung in einer einzigen Winkelmessung. Bringt man an der Suspension nach Stenger's Vorschlag noch einen Kupferdämpfer an, so ist die Einstellung derselben in einem kräftigen Magnetfelde eine sehr rasche und sichere, sodass selbst geringe Luftströmungen sie nicht zu stören vermögen und die Anwendung eines besonderen Schutzgehäuses überflüssig wird. Der Dämpfer und die kleine Rolle nehmen im Magnetfelde so wenig Platz ein, dass sie sich bequem neben anderen Beobachtungsapparaten anbringen lassen.

Neben den genannten drei Methoden habe ich noch versucht, die Feldstärke aus der Widerstandsänderung einer von der Firma Hartmann & Braun gelieferten Wismuthspirale zu bestimmen. Doch ergaben sich die Werthe, die ich nach dieser Methode unter Zugrundelegung einer von der Firma beigegebenen graphischen Tabelle erhielt, immer wesentlich kleiner als die nach den andern Methoden gefundenen, während letztere untereinander gut übereinstimmten. Ich vermuthe deshalb, dass der Grund der Abweichung in der von der Firma ausgeführten Aichung der Spirale lag. Da ich nicht Zeit hatte, die Aichung zu wiederholen, sah ich mich genöthigt, von dieser Methode Abstand zu nehmen.

Von den drei erstgenannten Methoden erwies sich für meine Zwecke nur die dritte, bifilargalvanometrische als in jeder Beziehung geeignet; sie gelangte daher für die Feldstärkebestimmungen während der magnetischen Druckbeobachtungen an den Gasen zur ausschliesslichen Verwendung. Da aber die in diese Methode eingehenden Constanten — Windungsfläche einer sehr kleinen Drahtrolle und Directionskraft einer aus Metalldrähten gebildeten Bifilarsuspension — schwieriger Natur sind, so schien mir die directe Ausmessung dieser Grössen nicht genügende Sicherheit zu bieten, und ich zog deshalb vor, in einer Reihe von Vorversuchen alle drei Methoden nebeneinander zu verwenden, um die Richtigkeit der dritten zu prüfen und eventuell Correctionen anbringen zu können.

Die Ausführung dieser Versuche erforderte einen ziemlich

umfänglichen Beobachtungsapparat, der nebst den nöthigen Nebenmessungen im Folgenden beschrieben werden soll.

Zur *Erzeugung des Magnetfeldes* diente ein grosser Ruhmkorff'scher Electromagnet mit horizontalen Schenkeln, deren Eisenkerne durchbohrt waren und an ihren zugewandten Enden durch Polschuhe verschiedener Grösse und Gestalt armirt werden konnten. Zu den Vorversuchen wurden Polschuhe mit ebenen Endflächen von 8 cm Durchmesser verwendet, welche in der Mitte eine Durchbohrung von 8 mm Durchmesser besaßen. Die Erregung des Electromagneten erfolgte mittels einer Accumulatorenatterie von 60 Tudorzellen, aus der nach Bedürfniss Säulen von 5 bis 15 Elementen gebildet wurden, die einen Strom von 10 bis 30 Ampères im Electromagneten erzeugten. Für die freundliche Ueberlassung dieser Batterie bin ich Hrn. Prof. Stenger zu grossem Danke verpflichtet.

Für die *optische Bestimmung* der Feldstärke wurde der Electromagnet zwischen die Polarisationsvorrichtungen eines grossen Landolt'schen Halbschattenapparates von Schmidt und Haensch eingeschoben, sodass die Durchbohrung der Magnetschenkel in der optischen Axe des Apparates lag. Zwischen den Polflächen befand sich auf einem Stativchen ein mit Schwefelkohlenstoff gefüllter Messingtrog (Fig. 2), dessen parallele Seitenflächen durch aufgekittete Mikroskopdeckplättchen gebildet wurden. Der Trog war mit einer aufgeschliffenen Messingplatte bedeckt, welcher die Flüssigkeit vor dem Verdunsten schützte.

Die Länge des Troges, d. h. der innere Abstand der Gefässwände, wurde auf doppelte Weise gemessen. Einmal wurde mittels eines Plattendickenmessers — Mikrometerschraube mit Zeiger und Sperrrädchen — die Gesamtlänge des Troges mit den Glaswänden in verschiedenen Punkten des Umfanges bestimmt und hiervon die vor dem Aufkitten in gleicher Weise bestimmte Dicke der Glasplatten abgezogen. Ausserdem wurde mittels eines auf einer Schlittenführung durch eine Messschraube verschiebbaren Mikroskopes direct der innere Abstand der Glaswände in verschiedenen Punkten der oberen Kante gemessen. Beide Messungen stimmten bis auf wenige Hundertel Millimeter überein und ergaben als Mittelwerth der

inneren Troglänge, also als Dicke der von den Lichtstrahlen durchsetzten Schwefelkohlenstoffschicht den Werth

$$l = 1,510 \text{ cm.}$$

Für die Verdet'sche Constante des verwendeten Schwefelkohlenstoffs (Alcohol sulfuric. puriss. von der Firma Gehe & Co. in Dresden) wurde nach Köpsel¹⁾ der Werth

$$R_t = 0,000\,700 \{1 - 0,00104(t - 18)\} \text{ Grad}$$

eingesetzt, wobei t die Temperatur des Schwefelkohlenstoffs bezeichnet. Dieser Werth dürfte jedenfalls auf Bruchtheile eines Procentes richtig sein; für diesen Genauigkeitsgrad kann das von Köpsel angegebene zweite Correctionsglied, welches den Factor $(t - 18)^2$ enthält, unter gewöhnlichen Umständen vernachlässigt werden.

Als Lichtquelle diente ein mit Soda gespeister Linne-mann'scher Knallgasbrenner. Die Soda befand sich in einem Schiffchen aus Platinnetz, das mittels eines Platindrahtes in den dem Polarisator zugewandten Theile der Flamme eingeführt wurde; eine Füllung des Schiffchen reichte für stundenlange Beobachtungen aus. Die so erzielte intensive homogene Beleuchtung gestattete eine sehr empfindliche Einstellung des Halbschattenapparates; wiederholte Einstellungen wichen nur um wenige Hundertel Grad von einander ab.

Um eine Erwärmung des Schwefelstoffs durch die intensive Strahlung der Lichtquelle zu verhüten, war am Polarisator ein Messingschirm angebracht, der vom Analysator aus mittels einer Schnur in die Höhe gezogen werden konnte (vgl. Fig. 3). Ferner wurden die Drahtrollen des Electromagneten, um die Erwärmung derselben durch den Strom unschädlich zu machen, mit doppelwandigen Cylindern aus Messingblech umgeben, durch welche ein Wasserstrom von Zimmertemperatur circulirte. Diese Kühlmäntel blieben auch bei den Beobachtungen an den Gasen in Gebrauch.

Der Gang der optischen Beobachtungen war anfänglich der, dass zuerst die Einstellung des Analysators bei ruhendem Magneten und leerem Troge bestimmt wurde, dann bei erregtem Magneten und leerem Troge, dann bei ruhendem Magneten und gefülltem Troge, endlich bei erregtem Magneten

1) Köpsel, Wied. Ann. 26. p. 456. 1885.

und gefülltem Troge. Die Differenz zwischen der ersten und dritten Einstellung liefert den remanenten Magnetismus, die Differenz zwischen der zweiten und vierten Einstellung den temporären Magnetismus des Feldes. Späterhin wurde nur die zweite und vierte Einstellung benutzt, da es sich zeigte, dass der remanente Magnetismus für die Druckbeobachtungen an den Gasen nicht in Betracht kam.

Die Messung der Feldstärke nach der *Inductionsmethode* erforderte eine Reihe von Vorbestimmungen, nämlich 1. der Windungsflächen der Inductionsrolle, 2. des Reductionsfactors des ballistischen Galvanometers, 3. der Schwingungsdauer desselben, 4. des Widerstandes der Inductionsleitung. Das gleichfalls in die Formel eingehende Dämpfungsverhältniss des Galvanometers wurde, da es sich als nicht ganz constant erwies, nicht durch Vorversuch bestimmt, sondern für jede einzelne Feldstärkemessung durch Ausschwingenlassen des Magneten ermittelt.

1. *Windungsfläche der Rolle.* Dieselbe wurde einmal aus dem Durchmesser und der Anzahl der Drahtwindungen, dann aus der Länge des aufgewickelten Drahtes und der Windungszahl berechnet. Der Draht (seidenumsponnener Kupferdraht von etwa 0,3 mm Durchmesser) wurde in einer einzigen Lage auf einen genau abgedrehten Hartgummicylinder von 24 mm Durchmesser und 10 mm Höhe aufgewickelt. In die Bodenflächen dieses Cylinders waren flache Nuthen eingefeilt, in welche die Drahtenden eingelegt und durch aufgeschraubte Kupferbacken mit der übrigen Leitung verbunden wurden. In der Mittellinie jeder Nuth ging ein schmaler Einschnitt bis an den Rand der Scheibe (vgl. Fig. 4); in diesem wurde der Draht mit etwas Wachs festgekittet, dann scharf auf die Mantelfläche des Cylinders herumgebogen und unter constanter Belastung aufgewickelt. Hierbei lief der Draht über eine Glasscala, auf welcher die Abstände feiner, durch umgeschlungene Coconfäden auf dem Drahte gebildeter Marken gemessen und hierdurch die gesammte zur Aufwicklung gelangte Drahtlänge bestimmt wurde. Das freie Drahtende wurde, immer unter constanter Belastung, ebenfalls scharf in die entsprechende Nuth eingebogen, festgekittet, und endlich beide Drahtenden durch Stanniolzwischenlagen mit den aufgeschraubten Kupferbacken in innige Berührung gebracht.

Die aufgewickelten Drahtwindungen wurden zur besseren Isolation nachträglich mit geschmolzenem Wachs durchtränkt und dadurch zugleich in festen Zusammenhang mit dem Hartgummicylinder gebracht.

Die gesammte zur Aufwicklung gelangte Drahtlänge wurde auf diese Weise zu 190,94 cm bestimmt; die Windungszahl war 25, sodass sich ein mittlerer Windungsdurchmesser von 2,431 cm ergibt.

Ausserdem wurden mittels des schon erwähnten Schlittenmikrometers auf jede Seite der bewickelten Rolle zwei zu einander senkrechte Windungsdurchmesser (von Drahtmitte zu Drahtmitte) gemessen; das Mittel aus diesen vier Messungen ergab für den Durchmesser den Werth 2,437 cm.

Als Hauptmittel aus beiden Bestimmungen wurde schliesslich für den Windungsdurchmesser der Werth 2,434 cm angenommen, woraus sich für die Windungsfläche der Werth ergibt:

$$F = 116,3 \text{ cm}^2.$$

Die Metallbacken der Rolle endigten in halbcylindrisch abgedrehten, von einander isolirten Stützen, an welche die überspannenen Zuleitungsdrähte angelöthet waren. Diese Stützen waren in eine Glasröhre von ca. 15 cm Länge eingekittet, welche die Leitungsdrähte aufnahm, und die ihrerseits mittels einer aufgekitteten Messinghülse am Rande einer Messingscheibe von ca. 6 cm Durchmesser befestigt war. Durch eine seitliche Durchbohrung der Messinghülse mündeten die Leitungsdrähte ins Freie. Die Messingscheibe drehte sich um eine horizontale Axe auf einer Führungsscheibe, welche an einem Stativ verstellbar befestigt war; beide Scheiben waren aufeinander abgeschliffen, sodass eine vollkommen sichere und leichte Führung erreicht wurde. Ein am Stativ verstellbarer starker Draht mit zwei Anschlägen begrenzte die Bewegung der Rolle.

2. *Reductionsfactor des Galvanometers.* Das verwendete Galvanometer war ein mässig gedämpftes Weber'sches Spiegelgalvanometer mit schwerem cylindrischen Magnetstab (vgl. Müller-Pfaundler, Lehrb. der Physik. 9. Aufl. 3. Bd. p. 605). Da ich für meine Beobachtungen keinen Gehülfen zur Verfügung hatte, war es mir nicht möglich, das Galvanometer

ausserhalb des Wirkungsbereiches des Electromagneten aufzustellen; dasselbe war auf einer Wandconsole im Beobachtungszimmer in einer Entfernung von etwa 5,5 m vom Electromagneten unverrückbar befestigt. Auf diese Entfernung war die Einwirkung der letzteren noch sehr merklich, wodurch die Beobachtungen etwas complicirt wurden. Ich half mir so, dass ich zunächst den Electromagneten derart orientirte, dass er bei der maximalen verwendeten Stromstärke und bei dem zu den Feldstärkebestimmungen benutzten, durch einen Messingklotz fixirten Polabstande keine Ablenkung des Galvanometers hervorrief; bei anderen Stromstärken und Polabständen ergaben sich dann kleine Ablenkungen, die jedoch die unvermeidlichen Declinationsschwankungen kaum überstiegen. Die Bestimmung des Reductionsfactors geschah nun sowohl bei ruhendem, als auch bei mit verschiedenen Stromstärken erregtem Electromagneten, und zwar wurden genau dieselben Stromstärken benutzt, wie bei den Feldstärkebestimmungen und den magnetischen Beobachtungen an den Gasen, nämlich der Strom einer fünfzelligen, zehnzelligen und fünfzehnzelligen Accumulatoren-batterie. Da bei ruhendem und bei maximal erregtem Electromagneten der Reductionsfactor nur um wenige Procente differirte, so dürfte eine wesentliche Unsicherheit durch dieses Verfahren nicht zu befürchten sein, so lange nur der Electromagnet seine Stellung und seinen Polabstand unverändert beibehält. Die Unbequemlichkeit der wiederholten Bestimmung des Reductionsfactors wird reichlich aufgewogen durch den Vortheil, dass man nicht von einem in grösserer Entfernung arbeitenden Gehülfen abhängig ist.

Die Bestimmung des Reductionsfactors geschah mittels des Silbervoltameters, wobei die Empfindlichkeit des Galvanometers eine zweimalige Stromverzweigung nöthig machte. Die hierbei zur Verwendung gelangenden Siemens'schen Stöpselrheostaten waren vorher calibrirt worden; der Widerstand des Galvanometers nebst Zuleitung wurde mittels eines Siemens'schen Universalgalvanometers bestimmt. Der durch das Untersuchungsgalvanometer fliessende Strom betrug 0,000 1845 des Stromes im Voltameter. Als Stromquelle diente ein Tudor-accumulator. Die Zeiten wurden mit einer gut gehenden Taschenuhr, die Ausschläge des Galvanometerspiegels mittels

einer in der Nähe des Electromagneten aufgestellten verificirten Papierscala gemessen. Die Wägungen der in 40 Minuten bei zweimaligem Wechsel des Galvanometerstromes gebildeten Silberniederschläge im Voltameter ergaben unter Zugrundelegung des Werthes 67,09 mg/min für das electrochemische Aequivalent des Silbers die folgenden Werthe des Reductionsfactors:

Electromagnet ruhend	$C_0 = 0,000\ 3254$ C. G. S.
„ erregt mit 5 Accum.	$C_1 = 0,000\ 8827$ „
„ „ „ 10 „	$C_2 = 0,000\ 8414$ „
„ „ „ 15 „	$C_3 = 0,000\ 3477$ „

Ueber eine Correction dieser Werthe vergleiche den nächsten Abschnitt.

3. *Schwingungsdauer des Galvanometers.* Auch diese Grösse musste sowohl bei ruhendem als auch bei erregtem Electromagneten bestimmt werden. Hierzu diente ein mit der Normaluhr des Laboratoriums verbundener electrischer Registrirapparat. Die Uhr zeichnete auf einen Papierstreifen Secundenmarken auf; die Durchgänge des Galvanometerspiegels durch die Gleichgewichtslage wurden vom Beobachter durch Druck auf einen Morsetaster markirt. Aus einem Beobachtungssatze von etwa 10 bis 12 Durchgängen wurde der mittlere Werth der Schwingungsdauer nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, indem die Beobachtungen symmetrisch zur Mitte combinirt wurden. Als Mittel aus je drei bis vier Beobachtungssätzen ergaben sich die folgenden Werthe der Schwingungsdauer bei ruhendem und bei mit verschiedenen Stromstärken erregtem Electromagneten:

Electromagnet ruhend	$T_0 = 15,31$ sec.
„ erregt mit 5 Accum.	$T_1 = 15,15$ „
„ „ „ 10 „	$T_2 = 14,97$ „
„ „ „ 15 „	$T_3 = 14,83$ „

Die Schwingungsdauern müssen umgekehrt proportional sein den Quadratwurzeln aus den Reductionsfactoren. Gleichet man die gefundenen Werthe der C und der T derart gegeneinander ab, dass dieses Gesetz erfüllt ist und dass gleichzeitig die Quadratsummen der relativen Correctionen je zweier zusammengehöriger Werthe von C und T möglichst klein werden, so ergibt sich folgendes corrigirte System der Reductionsfactoren und Schwingungsdauern:

$C_0 = 0,000\ 3256$	C. G. S.	$T_0 = 15,32$	sec.
$C_1 = 0,000\ 3326$	"	$T_1 = 15,16$	"
$C_2 = 0,000\ 3413$	"	$T_2 = 14,97$	"
$C_3 = 0,000\ 3477$	"	$T_3 = 14,88$	"

Diese corrigirten Werthe sind den Feldstärkebestimmungen zu Grunde gelegt.

Es ist noch zu bemerken, dass bei den Bestimmungen der C und der T , sowie bei den späteren Feldstärkebestimmungen auch die Schwankungen des Erdmagnetismus mittels eines Kohlrausch'schen Variometers mit vier Ablenkungsstäben beobachtet wurden. Dieselben erwiesen sich jedoch als zu unbedeutend, als dass sie hätten in Rechnung gezogen werden müssen.

4. *Widerstand der Inductionsleitung.* Derselbe wurde mittels eines Siemens'schen Universalgalvanometers bestimmt, und zwar zur Controlle zunächst in zwei getrennten Theilen, dann im Ganzen. Es fand sich:

Theil a (Galvanometer mit Zuleitung) $w_1 = 17,57$ S.-E.

Theil b (Inductionsrolle mit Zuleitung) $w_2 = 1,475$ „

Beide Theile zusammen $w_1 + w_2 = 19,04$ „

Demnach wurde der Gesamtwiderstand

$$w = 19,04 \text{ S.-E.} = 1796 \cdot 10^7 \text{ C. G. S.}$$

gesetzt. Die Zimmertemperatur betrug hierbei $22,5^\circ$. Die aus den Schwankungen der Zimmertemperatur hervorgehenden Widerstandsänderungen wurden späterhin berücksichtigt, und zwar unter Annahme eines Temperaturcoefficienten von 0,4 Proc. pro Grad Celsius.

Die Messung der Feldstärke mittels der Inductionsrolle ging nun in folgender Weise vor sich. Nachdem der Electromagnet erregt und die hierdurch verursachte geringe Bewegung des Galvanometerspiegels vollständig zur Ruhe gekommen war, wurde die vorher orientirte Inductionsrolle rasch in das Magnetfeld eingeführt, der entstehende Ausschlag des Galvanometerspiegels beobachtet und beim Zurückschwingen des letzteren im Momente des Durchganges durch die Gleichgewichtslage die Rolle rasch wieder aus dem Magnetfelde entfernt. Der nunmehr nach der anderen Seite erfolgende Ausschlag wurde gleichfalls notirt, desgleichen die successiven Umkehrpunkte des frei abschwingenden Magneten (letztere zur Berechnung des Dämpfungsverhältnisses).

Bezeichnen α_1 und α_2 die beiden ersten Galvanometerausschläge in Bogenmaass, C den Reductionsfactor, T die Schwingungsdauer, k das Dämpfungsverhältniss, $q = \log \text{nat} (k)$ das natürliche logarithmische Decrement des Galvanometers, so erhält man für die Stärke jedes Inductionsstosses (die inducirte Strommenge) die Formeln:

$$Q = \frac{C T \alpha_1}{\sqrt{\pi^2 + q^2}} \cdot e^{\frac{q}{\pi} \arctan \frac{\pi}{q}} = \frac{C T \alpha_2}{\left(1 + \frac{1}{k}\right) \sqrt{\pi^2 + q^2}} \cdot e^{\frac{q}{\pi} \arctan \frac{\pi}{q}}.$$

Aus dem Werthe von Q berechnet sich die gesuchte Feldstärke:

$$H = \frac{Q w}{F},$$

wo w den Widerstand der Leitung, F die Windungsfläche der Inductionsrolle bedeutet. Für Q wurde das arithmetische Mittel der aus den beiden vorstehenden Gleichungen sich ergebenden Werthe eingesetzt, die übrigens immer nur um Bruchtheile eines Procentes voneinander abwichen.

Die *Bifilarsuspension* (das Bifilargalvanometer) war folgendermaassen construirt (vgl. Fig. 5):

Ein kleiner Cylinder aus electrischem Kupfer von ca. 6 mm Durchmesser und Höhe erhielt an den ebenen Begrenzungsflächen parallele Nuthen; in die eine wurde der zur Bewickelung verwendete Draht (seidenbesponnener feinsten Telephondraht) mit Wachs eingekittet, scharf auf die Mantelfläche herumgebogen, unter constanter Belastung aufgewickelt, dann scharf in die Nuth der anderen Bodenfläche eingebogen und hier wieder festgekittet. Die freien Endstücke des Drahtes wurden zusammengedrillt und durch eine Glasröhre von ca. 15 cm Länge geführt, an deren Mündung die bewickelte Rolle mit Wachs angekittet wurde. Zum Schutze gegen Beschädigungen und zur besseren Isolation erhielt die ganze Rolle einen dünnen Wachsüberzug. Auf die Glasröhre wurde noch ein kleiner durchbohrter Block aus electrolytischem Kupfer aufgeschoben; dieser diente ebenso wie der Kupferkern der Rolle dazu, die Schwingungen der letzteren im Magnetfelde zu dämpfen. In starken Magnetfeldern wurde hierdurch eine fast aperiodische Einstellung erzielt.

Das obere Ende der Glasröhre wurde in eine Hartgummihülse eingekittet, welche mit Backen versehen war, gegen die sich Backen aus Messing anschrauben liessen. Zwischen den Hartgummi- und Messingbacken wurden die Aufhängedrähte der Suspension festgeklemt; an den Messingbacken waren ausserdem mittels Schraubchen und Stanniolzwischenlagen die freien Drahtenden der Rollenbewicklung befestigt. Die Aufhängedrähte (ausgeglühte Silberdrähte von 0,14 mm Dicke) waren mit ihren oberen Enden wiederum in Messingbacken eingeklemmt, die an einem horizontalen Hartgummistäbchen verschoben und durch Schrauben festgestellt werden konnten. An diesen Messingbacken waren zugleich die Zuleitungsdrähte für den electrischen Strom festgeschraubt. Das Hartgummistäbchen war mittels eines horizontalen Messingarmes in einer Muffe befestigt, die ihrerseits an einem soliden verticalen Messingstabe verschiebbar war. Letzterer war in dem später zu beschreibenden Beobachtungsgestell festgeschraubt.

Die Windungsebenen der Rolle lagen parallel, die Ebene der Aufhängedrähte dagegen senkrecht zur Axe des Electromagneten, sodass die ablenkende Wirkung des Magnetfeldes nur auf die Rolle, nicht auf die Aufhängevorrichtung zur Geltung kam.

Die *Windungsfläche* der Biflarrolle wurde ebenso wie die der Inductionsrolle auf doppelte Weise bestimmt: einmal durch Messung der Länge des aufgewickelten Drahtes, dann durch directe Ausmessung des Durchmessers der aufgewickelten Windungen mittels des Schlittenmikrometers. Aus der ersten Bestimmung ergab sich ein mittlerer Windungsdurchmesser von 6,196 mm, aus der zweiten Bestimmung ein solcher von 6,210 mm, im Mittel also $d = 6,203$ mm. Die Windungszahl war 15, also die Windungsfläche:

$$F = 4,53 \text{ cm}^2.$$

Das Gewicht des Biflarkörpers betrug 41,87 g, das halbe Gewicht der Aufhängedrähte 0,06 g, die mittlere Länge der Aufhängedrähte 40,08 cm, der obere Abstand derselben 2,269 cm, der untere Abstand 2,344 cm, die halbe Drahtdicke 0,0068 cm, der Elasticitätsmodul des Silberdrahtes $74 \cdot 10^7 \text{ g/cm}^2$, die Beschleunigung der Schwere 981 cm/sec^2 . Hieraus be-

rechnet sich die *Directionskraft* der Bifilarsuspension (vgl. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik, § 53):

$$D = 1430 \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2}.$$

Der Strom für die Bifilarrolle wurde von einem Tudor'schen Accumulator geliefert (unter Einschaltung eines Ballastwiderstandes von ca. 100 Ohm). Ein abgezweigter Theil des Stromes ging durch das Weber'sche Galvanometer¹⁾; aus dem Ausschlage des Galvanometers und dem bekannten Verhältniss der Zweigwiderstände bestimmte sich die Stromstärke *i* in der Bifilarrolle. Bei der grossen Constanz schwacher Accumulatorenströme brauchte die einmal bestimmte Stromstärke nur von Zeit zu Zeit controlirt zu werden; sie betrug mit geringen Schwankungen 0,00194 C. G. S. Der Ausschlag der Rolle wurde mittels eines auf den Bifilarkörper vertical aufgekitteten Spiegels mit Fernrohr und Scala bestimmt. Kleine Orientirungsfehler der Rolle gegen die Kraftlinien wurden durch Commutation des Stromes eliminirt.

Die *Ausführung der Feldstärkebestimmungen* nach den beschriebenen drei Methoden geschah in folgender Reihenfolge. Zuerst wurde die optische Bestimmung durchgeführt; während der Dauer derselben kam der Magnet des Weber'schen Galvanometers wieder vollständig zur Ruhe. Dann folgte in der beschriebenen Weise die Bestimmung mittels der Inductionsrolle, endlich die Bestimmung mittels der Bifilarsuspension, nachdem vorher durch Umlegen der Wippe das Galvanometer aus der Inductionsleitung ausgeschaltet und an die Bifilarleitung angezweigt worden war.

Da sich die drei Bestimmungen meist auf verschiedene Punkte des Magnetfeldes bezogen, so wurden diese Punkte nachträglich mittels der Bifilarsuspension mit einander verglichen, wobei durch vorher angebrachte Marken an der horizontalen und verticalen Führungsstange der Suspension eine rasche und sichere Einstellung der Bifilarrolle auf den gewünschten Punkt ermöglicht wurde.

1) Das Galvanometer war mittels einer Wippe an die Bifilarleitung angezweigt; durch Umlegen der Wippe wurde der Anschluss gelöst und das Galvanometer mit der Inductionsrolle verbunden.

Die *Resultate* der Bestimmungen sind in folgender Tabelle niedergelegt, in welcher die Feldstärken bereits auf einen und denselben Punkt des Magnetfeldes, nämlich den Ort der Bifilarrolle reducirt sind.

Satz Nr.	Zahl der Accum.	Polab- stand	Feldstärke			
			Optisch	Mit Induc- tionsrolle	Mit Bifi- larrolle	Mittel
		mm	C. G. S.	C. G. S.	C. G. S.	C. G. S.
1	5	20	4000	4180	—	4060
2	10	20	5990	6200	—	6100
3	15	20	7260	7550	—	7400
4	10	20	5870	5960	5960	5930
5	10	20	5820	5850	5970	5880
6	10	20	5700	5830	5860	5800
7	5	20	3940	3970	4000	3970
8	10	20	5800	5890	5870	5850
9	15	20	7130	7280	7250	7220
10	15	15	—	8570	8510	8540
11	5	15	—	4530	4600	4570
12	5	20	—	3630	3660	3650

Bei Satz 1—3 wurde die Inductionsrolle in die Mitte des Magnetfeldes eingeführt. Da ihr Durchmesser erheblich grösser war als die Durchbohrungen der Magnetpole und der Durchmesser des Schwefelkohlenstofftroges, so ist es einleuchtend, dass sich hier mit der Inductionsrolle grössere Werthe der Feldstärke ergeben mussten als nach der optischen Methode. Im Uebrigen zeigen die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe eine befriedigende Uebereinstimmung; der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmungen beträgt im Durchschnitt nicht ganz 1 Proc.

Da für die späteren Feldstärkebestimmungen lediglich die Bifilarsuspension Verwendung finden sollte, so wurde für die Constante dieser Methode, d. h. für den Ausdruck D/F ein verbesserter Werth berechnet, indem in der Formel

$$H = \frac{D}{F_i} \operatorname{tg} \alpha$$

für H die Mittelwerthe der vorstehenden Tabelle, für α und i die zugehörigen Werthe des Drehungswinkels der Bifilarrolle

und der Stromstärke in derselben eingesetzt wurden (für i der constante Werth 0,00194). Es fand sich auf diese Weise

$$\frac{D}{F} = 314,0 \text{ C. G. S.}$$

während die directe Ausmessung den Werth 315,5 ergeben hatte.

II. Theil.

Magnetische Druckbeobachtungen an Gasen.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, ging das Bestreben bei den vorliegenden Beobachtungen darauf hinaus, der Toepler'schen Drucklibelle eine Form zu geben welche die Vergleichung zweier Gase im comprimierten Zustande gestattete. Dieser Zweck wurde durch die nachstehend beschriebene Construction erfüllt (vgl. Fig. 5).

Die beiden Schenkel einer schwach geknickten Glasröhre von ca. 330 mm Länge und 3 mm lichter Weite waren durch vertical abwärts steigende Röhren von gleicher Weite und diese wieder durch eine geschlossene Capillare von 1 mm lichter Weite mit einander verbunden, sodass eine geschlossene Rohrleitung entstand. Die Schenkel der geknickten oberen Röhre waren in der Nähe ihrer äusseren Enden durch kurze Hahnansätze aa mit der äusseren Luft verbunden; ebenso die verticalen Seitenröhren durch die Hahnansätze bb . In der Mitte der capillaren unteren Röhre befand sich endlich ein fünfter Hahn c mit drei Durchbohrungen, welcher bei einer Stellung (Stellung *I*) die beiden Theile der Capillaren unter einander, bei der dazu senkrechten Stellung (Stellung *II*) jeden Theil der Capillaren mit der äusseren Luft verband, und bei Schrägstellung (Stellung *III*) die Capillaren verschloss.¹⁾

An den Enden der geknickten oberen Röhre, noch ausserhalb der Hähne aa , waren in dieselbe feine Capillarröhrchen eingeschmolzen, welche etwa 3 cm vor der Knickungsstelle

1) In der Zeichnung ist der Hahn c der Deutlichkeit halber etwas asymmetrisch angebracht, während er sich in Wirklichkeit in der Mitte der unteren Röhre befand. Es wäre übrigens zweckmässiger, an Stelle des dreifach durchbohrten Hahnes einen einfach durchbohrten zu setzen und die Verbindung der Capillaren mit der äusseren Luft durch Herausnehmen des Hahnstopfens zu bewerkstelligen.

endigten. Diese Röhrchen dienten zur Zuführung der Gase mittelst der Hähne *b b*, wobei, wie leicht ersichtlich, der Luftinhalt der oberen Röhre durch die Hähne *a a*, der Luftinhalt der Seitenröhren und der unteren Capillaren durch den Hahn *c* ins Freie befördert wurde. Vor der Gasfüllung wurde durch einen der Hähne *a* die Libellenflüssigkeit mittels eines capillaren Trichters in das obere Rohr gebracht und durch Neigen und Klopfen des Apparates an die Knickungsstelle zwischen den Capillaren gefördert. Hierbei waren beide Hähne *a* geöffnet, dagegen die Hähne *b* geschlossen und der Hahn *c* schräggestellt; trotzdem drang immer ein Theil der Flüssigkeit in die Capillaren ein, der sich aber durch Erwärmung der Seitenrohre mit der Hand leicht heraustreiben liess.

Denkt man sich den Apparat bei geschlossenen Aussenhähnen *a a* und *b b* mit zwei verschiedenen Gasen rechts und links der Libellenflüssigkeit gefüllt und den Hahn *c* in die Stellung *I* gebracht, so communiciren die beiden Gase nur durch die untere, horizontale Capillare mit einander. Durch diese erfolgt bei den innegehaltenen Abmessungen die Vermischung der beiden Gase durch Diffusion so langsam, dass sich dieselben im allgemeinen noch nach stundenlangem Stehen des Apparates als ziemlich rein erwiesen. Erheblich beschleunigt wird dagegen die Vermischung, wenn durch Bewegungen der Libellenflüssigkeit ein Transport der einen oder der anderen Gasfüllung durch die untere Capillare hindurch bis in die verticalen Seitenröhren erfolgt; dann kann, insbesondere wenn die Diffusion noch durch die Schwerewirkung unterstützt wird, eine sehr rasche Verunreinigung der Gase stattfinden. Da nun Verschiebungen der Libellenflüssigkeit infolge der magnetischen Druckunterschiede mit Nothwendigkeit auftreten, so darf man, damit dieselben keinen Gastransport durch die untere Capillare hindurch bewirken, den Durchmesser der letzteren nicht gar zu klein nehmen. Ausserdem wurden, um die erwähnten Störungen auszuschliessen, in die Capillaren noch Höhlungen von grösserer lichter Weite eingeblasen. Eine zu enge Capillare hat übrigens noch den grossen Nachtheil, dass der Druckausgleich durch dieselbe sehr langsam erfolgt und sich deshalb alle ungleichmässigen Erwärmungen des Apparates äusserst störend bemerklich

machen. Mit einem früher benutzten Apparate, dessen capillare Verbindungsröhre nur 0,5 mm lichte Weite besass, war es mir nicht möglich, eine ruhige Einstellung der Libellenflüssigkeit zu erhalten. Die später gewählte Weite von 1 mm erwies sich als zweckentsprechend; der Druckausgleich erfolgte genügend rasch, um Wärmestörungen auszuschliessen, die Diffusion genügend langsam, um während der Beobachtungen im allgemeinen die Reinheit der Gase zu gewährleisten. Zu bemerken ist noch, dass die Beobachtungen schon gestört werden, sobald eine merkliche Diffusion sich in den verticalen Seitenröhren geltend macht, da dann durch die Aenderung des aerostatischen Druckes eine stetige Verschiebung der Libellenflüssigkeit eintritt.

Die *Bestimmung des Knickungswinkels* der Libelle erfolgte wieder, wie bei den früheren Beobachtungen, mit Hülfe eines sogenannten Libellenprobers, d. h. einer ebenen Platte, die mittels einer mit Gradtheilung versehenen Elevationsschraube um bestimmte Winkel gegen den Horizont geneigt werden kann. Bei dem verwendeten Libellenprober entsprach einer vollen Umdrehung der Elevationsschraube eine Neigung der Platte um $156,2'$. Die Libelle wurde mit einem Flüssigkeitsfaden (Alkohol oder Petroleum) versehen und mittels zweier Stativchen auf die Platte des Libellenprobers so aufgestellt, dass die Ebene der Libellenschenkel ungefähr vertical und senkrecht zur Drehaxe des Libellenprobers stand. Dann wurde mittels des Schlittenmikrometers diejenige Verschiebung des Flüssigkeitsfadens gemessen, welche einer bestimmten Neigung des Libellenprobers gegen die Anfangslage entsprach. Bezeichnet l die Länge des Flüssigkeitsfadens (den Horizontalabstand zwischen den beiden Menisken), Δl die beobachtete Verschiebung des Fadens, $\Delta \alpha$ die entsprechende Neigung der Platte und α den gesuchten Knickungswinkel, so findet sich leicht:

$$\Delta l : l = \Delta \alpha : \alpha \quad \text{oder} \quad \alpha = l \cdot \frac{\Delta \alpha}{\Delta l}.$$

Sind die Libellenschenkel gekrümmt, so bedeutet in vorstehenden Formeln α den Winkel, den die an den Orten der Menisken construirten Tangenten der Libellenaxe mit einander bilden. Durch Anwendung von Flüssigkeitsfäden verschiedener

Länge zur Bestimmung des Knickungswinkels kann man sich leicht über eine etwaige Krümmung der Röhre orientiren. Krumme Röhren sind für die Messung nicht gerade unbrauchbar, doch ist, da man sie Punkt für Punkt auswerthen muss, ihre Verwendung eine sehr umständliche. Dasselbe gilt von Röhren ungleichen Calibers. Die Calibrität prüft man, indem man die Verschiebung des Flüssigkeitsfadens an beiden Menisken misst.

Die Auswerthung meines Apparates erfolgte in der Weise, dass der Flüssigkeitsfaden aus einer extremen Lage, in welcher er fast die eine eingeschmolzene Capillare berührte, durch successives Neigen des Libellenprobers um gleiche Winkelgrößen in die andere extreme Lage gebracht wurde. Hierbei wurden etwa 8 bis 10 Einstellungen des Meniscus notirt. Dieselben Einstellungen wurden rückwärts durchlaufen, dann der ganze Beobachtungssatz am zweiten Meniscus und endlich nochmals am ersten Meniscus wiederholt. Da es sich hierbei herausstellte, dass die einer bestimmten Neigung der Röhre entsprechende Verschiebung des Flüssigkeitsfadens an allen Stellen der Röhre und an beiden Menisken merklich dieselbe war (die Abweichungen überstiegen nirgends die Grenze der Beobachtungsfehler), so wurde aus dem ganzen Systeme von Beobachtungen nunmehr diejenige Verschiebung der Flüssigkeit, welche einer bestimmten Neigung der Röhre, nämlich einer bestimmten Umdrehung der Elevationsschraube entsprach, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In gleicher Weise wurde die Auswerthung des Apparates mit Flüssigkeitsfäden verschiedener Länge wiederholt. Die Längen der Flüssigkeitsfäden wurden gleichfalls mit Hülfe des Schlittenmikrometers gemessen, und zwar zu Anfang, in der Mitte und am Ende jedes Beobachtungssatzes. Die Resultate waren folgende:

l	Δl	$\Delta \alpha$	α
Trommeltheile	Trommeltheile	Bogenmaass	Bogenmaass
4478	56,95	0,000 757	0,0595
5950	75,5	0,000 757	0,0596
6812	86,0	0,000 757.	0,0600

Dabei ist ungefähr 1 Trommeltheil = 0,005 mm. Die Einstellung der Menisken konnte, da bei geschlossenen Aussen-

hähnen beobachtet wurde, also eine Beunruhigung der Libellenflüssigkeit durch äussere Luftströmungen ausgeschlossen war, mit grosser Schärfe festgestellt werden.

Aus den Beobachtungen scheint eine schwache Krümmung der Röhre hervorzugehen, doch kann dieselbe vernachlässigt werden, denn nimmt man als Mittelwerth des Knickungswinkels den Werth

$$\alpha = 0,0597,$$

so beträgt die grösste Abweichung der Einzelbestimmungen von diesem Mittelwerthe nur 0,5 Proc. Noch erheblich kleiner waren die Abweichungen, die sich innerhalb eines Beobachtungssatzes mit demselben Flüssigkeitsfaden ergaben; insbesondere liess sich ein Calibritätsfehler durchaus nicht nachweisen.

Der beschriebene Apparat wurde von Hrn. Fanz Müller (Dr. Geissler Nachfolger) in Bonn angefertigt. Ich möchte Hrn. Müller für die Sorgfalt in der Ausführung des Apparates und für das bereitwillige Entgegenkommen, das er mir bei mehrfachen Abänderungen desselben erwies, an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen.

Der Apparat ruhte auf zwei Stativchen, in deren verticalen Klemmen passend ausgefeilte Korkstücke befestigt waren; auf diesen wurde das Libellenrohr durch übergeschlungene Gummibänder festgehalten. Diese Einrichtung ermöglichte eine rasche und bequeme Horizontaleinstellung des Apparates, während gleichzeitig durch den Anschlag der unteren Capillarröhre an die Stativchen die verticale Stellung fixirt wurde. Die Stativchen waren in eine Messingschiene eingeschraubt, die ihrerseits durch Pressschrauben auf einem soliden Zinkrahmen befestigt war und nach Lüften dieser Schrauben nach allen Seiten ein wenig verschoben werden konnte. Weiter waren auf dem Zinkrahmen zwei solide Träger — Zinkguss in Rippenconstruction — festgeschraubt, die oben durch eine horizontale Zinkplatte verbunden waren. Auf letzterer Platte war mittels eines eingeschraubten verticalen Dornes der Obertheil eines grossen Zeiss'schen Mikroskopes (Tubus mit Führungsstück und Triebwerk) derart befestigt, dass er nach Lüften einer Schraubenmutter um diesen Dorn gedreht werden konnte. Selbstverständlich waren die Dimensionen des ganzen Zinkgestelles wie des magnetischen Druckapparates dem ver-

wendeten Electromagneten angepasst, sodass der Flüssigkeitsfaden der auf dem Gestell befestigten Libelle zwischen die Pole des Electromagneten und gleichzeitig der eine Meniscus in das Gesichtsfeld des Mikroskops gebracht werden konnte. Hierzu war nöthig, die obere Platte des Zinkgestelles mit einem Vorsprung zu versehen, der zwischen die Rollen des Electromagneten hineinragte und das Mikroskop trug, sowie an der gegenüberliegenden Stelle mit einem Einschnitt, in welchem das Hahnrohr *a* der Libelle Platz fand. Endlich war auf der oberen Zinkplatte noch eine solide Messingstange festgeschraubt, an welcher in der früher beschriebenen Weise die Bifilarsuspension befestigt war.

Das ganze Zinkgestell ruhte mittels dreier Stellschrauben auf einem soliden Eichentisch, der auf einen vom Fussboden isolirten Pfeiler aufgestellt war. Die vorderste Stellschraube lief in einem eingelassenen Messinggewinde, war sorgfältig geschnitten und mit Theilkreis versehen, sodass es möglich war, die auf dem Gestell befestigte Libelle in ihrer Ebene um bestimmte Winkelgrößen zu neigen. Das hatte den Zweck, zu starke magnetische Verschiebungen des Flüssigkeitsfadens, welche den Meniscus aus dem Gesichtsfelde brachten, durch Neigen des Apparates theilweise zu compensiren, wobei einer Drehung der Elevationsschraube um 1 Trommeltheil eine genau zu ermittelnde Verschiebung des Flüssigkeitsfadens entsprach.

Zur Beobachtung der Verschiebung des Flüssigkeitsfadens diente ein Zeiss'sches Ocularmikrometer, welches bei der gewöhnlich verwendeten Vergrößerung (kurzer Tubus und Objectiv *A A*) einen Scalenwerth von 0,0315 mm besass. Ausnahmsweise wurden noch schwächere Vergrößerungen angewendet, für welche der Scalenwerth des Mikrometers besonders bestimmt wurde. In allen Fällen war der Abstand des beobachteten Meniscus vom Objectiv gross genug, dass die geringen Aenderungen dieses Abstandes, welche bei der Verschiebung der Libellenflüssigkeit eintraten, weder die Deutlichkeit des Bildes, noch den Scalenwerth des Mikrometers merklich beeinflussten.

Die Beleuchtung des Meniscus erfolgte mittels eines Zeiss'schen Mikroskopspiegels, dessen langer, mit mehreren

Gelenken versehener Arm an einem der Schenkel des Electromagneten befestigt war. Später ersetzte ich den etwas unbequem zu handhabenden Spiegel mit gutem Erfolge durch ein einfaches weisses Papierblatt, das mit ein wenig Klebewachs an den Rollen des Electromagneten befestigt und durch einen seitlich aufgestellten Spiegel mit Tageslicht beleuchtet wurde.

Im ganzen Beobachtungsgestell waren Eisenbestandtheile ausser der Triebwelle und einigen Schraubchen des Zeiss'schen Mikroskops nicht vorhanden.

Füllung des Apparates. Besondere Vorsichtsmaassregeln erforderte die Füllung des magnetischen Druckapparates mit comprimierten Gasen. Da ein Unterschied der beiderseitig wirkenden Drucke von 1 Zehntausendstel Atmosphäre schon eine Verschiebung des Flüssigkeitsfadens um ca. 2 cm ergeben hätte, und da, sobald der Faden eine der inneren Capillaren berührte, zeitraubende Störungen herbeigeführt wurden, so mussten bei der Einfüllung und Compression der Gase auch die kleinsten Druckunterschiede vermieden, bez. sofort ausgeglichen werden. Dies erreichte ich in folgender Weise. Die zu vergleichenden Gase befanden sich zunächst in zwei möglichst identischen cylindrischen Gasometern (*dd* Fig. 5), von denen der eine an einem Träger des Beobachtungstells, der andere an einem in den Zinkrahmen eingeschraubten Messingstabe befestigt war. Die Befestigung wurde in ziemlich primitiver Weise durch umgewundene Schnüre bewerkstelligt, wobei beide Gasometer möglichst genau in gleiche Höhe gebracht wurden; zweckmässiger würde es sein, die Befestigung wenigstens des einen Gasometers so einzurichten, dass man seine Höhe mikrometrisch reguliren könnte. Die Gasometergefässe mündeten oben und unten in Röhren aus. Die unteren, verticalen Röhren waren durch überspannene Gummischläuche mittels eines T-Stückes mit einem ca. 3 m langen, verticalen Manometerrohr verbunden, das an der Wand des Zimmers befestigt war und vermittels eines Ausflussgefässes mit Quecksilber gefüllt, durch einen Ausflusshahn wieder entleert werden konnte. Die oberen Mündungsröhren der Gasometer waren horizontal umgebogen und mit Hähnen versehen; durch diese Röhren erfolgte die Füllung der Gasometer.

meter mit den zu vergleichenden Gasen und die Entleerung derselben in die magnetische Libelle. Für die letztere Procedur wurden die Gasometer mit den Hahnröhren *b b* der Libelle durch mit Siegelack eingekittete, etwas federnde Glasröhren verbunden.

Denkt man sich nun die magnetische Libelle mit den Gasometern verbunden, die Hähne *a a* und *b b* geöffnet und den Hahn *c* in die Stellung *II* gebracht, in welcher er beide Seiten des Apparates mit der äusseren Luft in Verbindung setzt, so werden, wenn man jetzt die Hähne der Gasometer öffnet und Quecksilber in das Manometerrohr zufließen lässt, die Gasometergase durch die inneren Capillaren in das Libellenrohr eintreten und durch die Hähne *a a* wieder entweichen, wobei sie allmählich alle Luft aus dem Libellenrohr verdrängen. Ein Seitenstrom der zufließenden Gase wird durch die verticalen Seitenröhren und die untere Verbindungsröhre des Apparates gehen und auch hier die Luft verdrängen, sodass nach einiger Zeit in beiden Hälften des Apparates sich die zu untersuchenden Gase in demselben Zustande der Reinheit befinden werden, den sie in den Gasometern besaßen. So lange der Quecksilberzufluss in das Manometerrohr kein allzu lebhafter ist, wird bei diesem Abschnitte der Füllung eine wesentliche Beunruhigung des Flüssigkeitsfadens nicht eintreten. Schliesst man dann jedoch, um die Gase zu comprimiren, die Aussenhähne *a* der Libelle und bringt den Hahn *c* in die Schrägstellung *III*, in welcher er jede Seite des Apparates für sich abschliesst, so werden bei weiterem Zufließen von Quecksilber in das Manometerrohr sehr bald in den Gasometern sich Volumendifferenzen und damit Druckunterschiede ergeben, welche den Flüssigkeitsfaden der Libelle nach der einen oder der anderen Seite hin verschieben. Diese Druckunterschiede lassen sich nun aber sehr leicht und bequem durch Drehen der Elevationsschraube des Beobachtungsgestells compensiren, da hierdurch die beiden Gasometer in ungleichem Maasse gehoben werden, also willkürliche Volumendifferenzen ihres Gasinhaltes hervorgebracht werden können. Es gelang mir auf diese Weise nach einiger Uebung, die Gase bis auf 4 Atmosphären Ueberdruck zu comprimiren, ohne dass Störungen eingetreten wären. Freilich wurde durch die Neigung

des Beobachtungsgestelles die Libelle in schiefe Lage gebracht, sodass, wenn nach beendigter Compression durch Drehen des Hahnes *c* die Communication zwischen beiden Theilen der Libelle hergestellt wurde, eine Bewegung des Flüssigkeitsfadens eintrat, die sich aber sehr einfach compensiren liess, indem man die Elevationsschraube des Zinkrahmens in die ursprüngliche Stellung zurückdrehte. Hierbei mussten natürlich die Verbindungshähne der Libelle mit den Gasometern geschlossen werden, da sonst ein Gastransport aus einem Gasometer ins andere und damit eine Verunreinigung der Libellenfüllung eingetreten wäre. Vortheilhafter würde es sein, die Ausgleichung der bei der Compression eintretenden Druckunterschiede durch mikrometrische Hebung des einen Gasometers, ohne Neigung der Libelle zu compensiren, wobei natürlich die Verbindung des betreffenden Gasometers mit der Libelle genügend elastisch sein müsste. In diesem Falle würde beim Oeffnen des Verbindungshahnes *c* nur eine geringe, durch die ärostatischen Druckunterschiede in den verticalen Seitenröhren bedingte Verschiebung des Flüssigkeitsfadens eintreten, die sich vorher berechnen liesse; man hätte dann die Möglichkeit, während der magnetischen Druckbeobachtungen die Verbindungen der Libelle mit den Gasometern offen zu lassen und so jederzeit den Gasdruck in der Libelle controlliren zu können. Weiter hätte die erwähnte Verbesserung den Vortheil, dass man nach beendigter Beobachtung die Gasfüllung der Libelle durch Oeffnen des Abflussahnes des Manometers ohne weiteres wieder auf Atmosphärendruck bringen und demnächst eine Neufüllung vornehmen könnte, ohne die Libelle von ihrem Platze zu entfernen. Bei meiner Versuchsanordnung war diese Möglichkeit zwar auch gegeben, doch musste man vorher durch Zurückdrehen der Elevationsschraube den Apparat in dieselbe Stellung bringen, die er unmittelbar nach beendigter Füllung innegehabt hatte. Leider mangelte es mir an Zeit, an meinem Apparate die gedachte Verbesserung anzubringen.

Sämmtliche Hähne der Libelle, der Gasometer und des Manometerrohres waren durch umgeschlungene Gummifäden gegen die Wirkungen des inneren Ueberdrucks gesichert.

Der Gang der Beobachtungen war nun folgender. Zunächst

wurde die mit Flüssigkeitsfaden versehene, beiderseits mit Luft gefüllte Libelle zwischen den Polen des Electromagneten orientirt und das Mikroskop scharf auf den Meniscus eingestellt. Dann wurde der Strom im Electromagneten geschlossen, mit der Bifilarsuspension die Feldstärke gemessen und gleichzeitig die infolge der Unhomogenität des Feldes entstehende Verschiebung des Flüssigkeitsfadens beobachtet. Diese Verschiebung, die kurz als der „Feldfehler“ bezeichnet sei, wurde von der späteren, nach Füllung der Libelle mit verschiedenen Gasen beobachteten Verschiebung in Abzug gebracht.¹⁾ Hierauf wurde, ohne die Lage der Libelle zu ändern, die Verbindung derselben mit den Gasometern hergestellt und die Einfüllung und Compression der zu vergleichenden Gase in der beschriebenen Weise vorgenommen. Nachdem der Gasdruck am Manometer abgelesen war, wurden die Verbindungshähne der Libelle mit den Gasometern geschlossen, der Verbindungshahn *c* der unteren Capillaren geöffnet, die eintretende Verschiebung des Flüssigkeitsfadens durch Drehen der Elevationschraube des Beobachtungsgestelles compensirt und, nachdem der Stand des Meniscus ein stationärer geworden war, durch wiederholtes Schliessen und Oeffnen des Stromes im Electromagneten, in der Regel durch fünf bis sieben alternirende Einstellungen, die magnetische Verschiebung des Flüssigkeitsfadens bestimmt. Ging dieselbe über die Scala des Ocularmikrometers hinaus, so wurde sie durch Drehung der Elevationschraube des Zinkrahmens theilweise compensirt und die dieser Drehung entsprechende Verschiebung durch einen Nachversuch bestimmt. Am Anfang und am Schluss jedes Beobachtungssatzes wurde die Feldstärke mit der Bifilarsuspension

1) Streng genommen müsste auch zur Bestimmung des Feldfehlers die Libelle mit comprimierter Luft von demselben Drucke wie bei den späteren Beobachtungen gefüllt werden. Ist der Feldfehler klein, so hat die begangene Vernachlässigung keinen Einfluss. Bei beträchtlichem Feldfehler wurde derselbe auf comprimerte Luftfüllung reducirt, wofür sich leicht die Formel ableiten lässt:

$$a_2 = a_2' \frac{n k_2 - k_0}{k_2 - k_0}.$$

Hierin bedeutet a_2' den beobachteten, a_2 den auf n Atmosphärendruck reducirten Feldfehler, k_2 und k_0 Näherungswerthe für die magnetischen Constanten der Luft und der Libellenflüssigkeit.

gemessen, nach jeder solchen Messung aber der Bifilarkörper wieder aus dem Felde entfernt und in eine am Träger der Suspension befestigte Gabel eingehängt, um den Blick ins Mikroskop frei zu geben. Schliesslich wurden wieder die Verbindungshähne mit den Gasometern vorsichtig geöffnet, die Gase auf Atmosphärendruck gebracht, die Verbindungen mit den Gasometern gelöst und mittels eines Gummischlauches die Gase aus der Libelle herausgesaugt und durch atmosphärische Luft ersetzt, wobei durch passende Hahnstellungen eine stärkere Bewegung des Flüssigkeitsfadens verhindert wurde.

Resultate. Zur Untersuchung konnte wegen der Kürze der Zeit nur *Sauerstoff* im Vergleich mit *atmosphärischer Luft* gelangen. (Als Vergleichsgas wird man der Bequemlichkeit halber immer atmosphärische Luft wählen.) Die Differenzen der Susceptibilitäten dieser beiden Gase wurde aus den beobachteten Verschiebungen nach der Formel (3b) p. 487 berechnet. Dabei bedeutet a_2 die Verschiebung bei beiderseitiger Luftfüllung, die eventuell, falls diese Correction in Betracht kam, noch auf comprimirte Luftfüllung umgerechnet wurde, a die Verschiebung bei einseitiger Sauerstofffüllung, H_1 die Feldstärke am Orte des an Sauerstoff grenzenden Meniscus, auf welchen das Mikroskop eingestellt wurde. Da die Bifilarrolle sich an einem anderen Punkte des Feldes befand, so wurde das Verhältniss der Feldstärken am Orte der Bifilarrolle und am Orte des Meniscus durch besondere Versuche bestimmt.

Der Sauerstoff wurde electrolytisch aus angesäuertem Wasser entwickelt und durch Chlorcalcium getrocknet. Das Mündungsrohr des Trockenapparates wurde in eine Spitze ausgezogen und in das Mündungsrohr des ganz mit Quecksilber gefüllten Gasometers eingeschoben, sodass, nachdem alle Luft aus Entwicklungs- und Trockenapparat entfernt war, ein Tropfen Siegellack genügte, um eine luftdichte Verbindung mit dem Gasometer herzustellen. (Verbindungen durch Kautschukschläuche wurden durch den ozonisirten Sauerstoff rasch zerstört.) Durch Oeffnen des Abflusshahnes des Manometerrohres wurde dann das Quecksilber aus dem Gasometer langsam entfernt und reiner Sauerstoff eingelassen. Gleichzeitig wurde

das zweite Gasometer mit getrockneter Luft gefüllt, indem die beim Abfließen des Quecksilbers eindringende Zimmerluft gleichfalls durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr hindurchgehen musste. Der Sauerstoff blieb längere Zeit, mindestens vierzehn Stunden lang, im Gasometer stehen, ehe er zur Verwendung kam; eine durch den Geruch wahrnehmbare Ozonisierung desselben war alsdann nicht mehr vorhanden.

Als Libellenflüssigkeit wurde gewöhnliches, käufliches Petroleum verwendet, welches vortrefflich benetzt und deshalb sehr zuverlässige Einstellungen liefert, ausserdem hinreichend leicht beweglich ist und sich dem Alkohol gegenüber durch geringere Dampfspannung auszeichnet. Das spezifische Gewicht des Petroleums wurde mit einem guten Geissler'schen Aräometersatz bestimmt; es betrug $\sigma = 0,797$.

Specificisches Gewicht der Libellenflüssigkeit $\sigma = 0,797$

Knickungswinkel der Libelle $\alpha = 0,0597$

h	t	H_1	a_2	a	$(x_1 - x_2) \cdot 10^6$
cm Hg	° C.	C. G. S.	cm	cm	C. G. S.
75	24	3700	0	0,015	(0,1036)
75	26	5700	0,008	0,087	0,0991
75	24	8450	0,017	0,092	0,0998
75	23	10340	0,029	0,136	0,0944
146	27	5690	0,003	0,068	0,0975
153	24	8360	0,018	0,157	0,0922
211	27	5700	0,002	0,097	0,0983
297	26	5430	0,003	0,126	0,0997
300	23	10340	0,033	0,423	(0,0864)
328	24	3630	0	0,057	0,0908

Mittel: $x_1 - x_2 = 0,0961 \cdot 10^{-6}$

Die Ergebnisse der Beobachtungen sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt. Dieselbe enthält in den ersten beiden Columnen den Druck h und die Temperatur t der untersuchten Gasfüllung. Der Druck wurde unmittelbar vor der Beobachtung aus der Manometerablesung und dem Barometerstande bestimmt, die Temperatur gleich der Zimmertemperatur gesetzt. Die dritte Column enthält die Feldstärke H_1 am Orte des an Sauerstoff grenzenden Meniscus; die vierte die magnetische Verschiebung a_2 bei beiderseitiger Luftfüllung, die fünfte die magnetische Verschiebung a bei einseitiger Sauerstofffüllung, die sechste Column endlich die

nach Formel (3b) berechnete und auf Atmosphärendruck reducirte Differenz der Susceptibilitäten des Sauerstoffes und der atmosphärischen Luft, wobei für die Reduction die Proportionalität der Susceptibilität mit dem Gasdrucke vorausgesetzt wurde.

Diese Beobachtungen bestätigen zunächst die Proportionalität des magnetischen Druckes mit dem Gasdrucke und mit dem Quadrate der Feldstärke; denn wenn auch die gefundenen Werthe von $\kappa_1 - \kappa_2$ noch Abweichungen zeigen, so ist doch eine Abhängigkeit derselben von dem Gasdrucke h und der Feldstärke H_1 nicht ersichtlich; die Abweichungen dürften vielmehr auf zufällige Beobachtungsfehler zurückzuführen sein. Die grössten Abweichungen vom Mittelwerth zeigen die erste und die vorletzte Beobachtung. Bei der ersten erklärt sich die grosse Abweichung hinreichend aus dem geringen Betrage der gemessenen Verschiebung, während bei der vorletzten Beobachtung jedenfalls eine Verunreinigung der Gase durch Vermischung vorlag, die sich durch eine rasche Verminderung des magnetischen Druckes bemerklich machte. Schliesst man diese beiden Beobachtungen aus, so wird der Mittelwerth $\kappa_1 - \kappa_2 = 0,0963 \cdot 10^{-6}$, also kaum merklich geändert; der mittlere Beobachtungsfehler beträgt dann $3\frac{1}{2}$ Proc., der wahrscheinliche Fehler des Resultats etwa 1 Proc.

Selbstverständlich kann man dem Resultate diesen Grad der Genauigkeit erst dann wirklich beimessen, wenn man sicher ist, dass die Methode keine constanten Fehlerquellen enthält. Eine solche könnte bei den vorliegenden Beobachtungen noch immer in der Gasabsorption durch die Libellenflüssigkeit gesucht werden insofern, als durch dieselbe eine Verdünnung der Gasfüllung der Libelle und dadurch eine Verminderung der magnetischen Verschiebung bewirkt werden konnte. Indessen habe ich mich überzeugt, dass auch nach dieser Richtung hin die Gasabsorption keinen merklich Einfluss ausgeübt haben kann. Nach Versuchen, die von den Hrn. Freyberg und Blochmann im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt worden sind, absorbirte das von mir verwendete Petroleum im Maximum etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens an Sauerstoff, und bedurfte es eines mehrtägigen ruhigen Stehens der Flüssigkeit unter Sauerstoff

oder eines mehrstündigen Durchleitens eines Sauerstoffstromes durch die Flüssigkeit, um diesen Sättigungsgrad herbeizuführen. Nun betrug das Volumen des Flüssigkeitsfadens meines Apparates etwa $\frac{1}{30}$ der Gasfüllung derselben, sodass, selbst wenn man für Luft dasselbe Absorptionsverhältniss annimmt, wie für Sauerstoff, durch die Absorption die Dichte der Gasfüllung um höchstens 1 Proc. geändert werden könnte. Während der Dauer der Versuche war aber jedenfalls die Aenderung eine weit geringere. — Ich glaube deshalb; dass der wirkliche Fehler des gefundenen Resultates den aus den zufälligen Beobachtungsfehlern hervorgehenden Werth von 1 Proc. nicht erheblich übersteigen wird und dass damit die vorliegende Messung den genauesten neueren Messungen beizuzählen sein dürfte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser neueren Messungen, soweit mir dieselben bekannt sind, kurz zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber habe ich auch den von Töpler und mir früher erhaltenen Werth mit beigefügt, obgleich ich diesem Werthe aus dem in der Einleitung genannten Grunde keine Zuverlässigkeit beimesse, ihn vielmehr für zu gross halte.

Beobachter	Quincke		Du Bois	Curie	Töpler u. Hennig 1888	Hennig 1892
Temperatur	16°		15°	20°	20°	25°
Druck	1—8 Atm.	40 Atm.	1 Am.	5—20 Atm.	1 Atm.	1—4 Atm.
$(\kappa_1 - \kappa_2) \cdot 10^6$ red. auf 1 Atm. }	0,097	0,125	0,093	0,121 ¹⁾	0,131	0,096

Unter Zugrundelegung des Curie'schen Gesetzes für die Abhängigkeit der Susceptibilität von der Temperatur kann man alle diese Werthe leicht auf dieselbe Temperatur beziehen. In der Nachbarschaft von 20° würde für jeden Grad Temperaturerhöhung sich die Susceptibilität um $\frac{1}{150}$ ihres Betrages vermindern.

1) Diese Zahl ist berechnet unter Zugrundelegung des Werthes $-0,79 \cdot 10^{-6}$ für die Susceptibilität des Wassers. Setzt man letztere nach Quincke gleich $-0,764 \cdot 10^{-6}$, so wird obige Zahl gleich 0,117.

Anhang.

Reduction auf das Vacuum.

Die Töpler'sche Drucklibelle lässt sich nur zur magnetischen Vergleichung von Gasen gleichen Druckes verwenden; die Susceptibilität eines Gases gegen das Vacuum lässt sich damit nicht bestimmen. Doch können wir unsere Beobachtungen sehr leicht auf das Vacuum reduciren, wenn wir die jedenfalls sehr nahe zutreffende Annahme machen, dass die Susceptibilität des Stickstoffs gleich Null sei; dann ist die der Luft gleich $\frac{1}{4}$ des oben gefundenen Werthes $\alpha_1 - \alpha_2$, also $\alpha_2 = 0,024 \cdot 10^{-6}$; daraus folgt aber

$$\alpha_1 = 0,120 \cdot 10^{-6}.$$

Zur experimentellen Bestimmung der Susceptibilität der Luft oder eines andern Gases gegen das Vacuum ist man auf Differentialbeobachtungen angewiesen, und scheint mir hierzu die Quincke'sche Methode des magnetischen Manometers die geeignetste zu sein. Ich möchte jedoch dieser Methode die folgende, etwas modificirte Form geben.

Die obere Seite eines flachen Röhrenviereckes (Fig. 6) ist schwach eingeknickt, sodass sie eine Drucklibelle bildet; die untere Seite ist mit Hahnansatz versehen, der durch einen überspannenen Gummischlauch mit einem Gasometer in Verbindung steht; letzteres ist andererseits mit einem Quecksilbermanometer verbunden und kann unter beliebigen Druck gebracht werden. Die Libelle enthält einen längeren Petroleumfaden, dessen eines Ende in das Magnetfeld hineinragt; bei erregtem Felde befindet sich dieses Ende im Gesichtsfelde eines mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskopes. Durch Zu- und Abfließen von Quecksilber im Manometerrohre kann man ohne die geringste Erschütterung der Libelle die Luftfüllung derselben beliebig verdichten oder verdünnen, und man beobachtet die hierdurch hervorgerufene Verschiebung des Flüssigkeitsfadens. Die der Druckzunahme um eine Atmosphäre entsprechende Verschiebung ergibt unter Anwendung der früheren Formeln die Susceptibilität der Luft.

Man kann auch ohne grosse Schwierigkeiten die Libelle und die Schlauchverbindung mit irgend einem andern im Gasometer enthaltenen Gase anfüllen, nachdem man vorher

den Luftinhalt der Libelle ausgepumpt hat. Dann scheint mir der Apparat besonders geeignet, die magnetischen Eigenschaften sehr schwach magnetischer Gase, die man gewöhnlich für unmagnetisch hält, wie z. B. des Stickstoffs zu untersuchen. Ist das Gas wirklich unmagnetisch, so darf sich bei beliebigen Druckänderungen der Stand der Flüssigkeit nicht ändern — es sei denn durch Aenderungen der Feldstärke oder andere Störungen, die man sofort erkennt, wenn man auf den ursprünglichen Gasdruck zurückgeht.

Leider nahm mir meine Uebersiedelung nach Riga die Gelegenheit, mit dem beschriebenen Apparate, den ich mir gleichfalls durch Hrn. Franz Müller in Bonn hatte anfertigen lassen, genauere Versuche anzustellen. Eine flüchtige Bestimmung der Susceptibilität der Luft ergab den Werth $k_2 = 0,030 \cdot 10^{-6}$.

Riga, Juli 1893.

8. *Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes; von B. Gallitzine.*

§ 1. Einleitung.

A. Die kritische Temperatur.

Die kritische Temperatur T_c eines Körpers kann den Grundanschauungen Andrew's gemäss als diejenige Temperatur definirt werden, für welche die entsprechende Isothermencurve einen Wendepunkt aufweist. Diese Temperatur stellt also die untere Grenze dar, wo eine Volumenverminderung des Stoffes unbedingt eine Druckzunahme erfordert.

Man kann die kritische Temperatur auch anders definiren und sie als diejenige Temperatur bezeichnen, bei welcher die Flüssigkeitsdichte ρ , welche dem Drucke des gesättigten Dampfes entspricht, gleich der Dampfdichte δ des gesättigten Dampfes ist.

Beide Definitionen sind offenbar gleichwerthig. Sie bilden auch die Grundlage zweier Methoden, um die kritische Temperatur eines Körpers zu bestimmen, die beide mehrmals in Anwendung gekommen sind.

Eine ganz andere Definition der kritischen Temperatur beruht auf einer Erscheinung, welche zuerst von Cagniard de la Tour beobachtet worden ist: dass nämlich, wenn man eine gewisse Menge Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen Röhrchen allmählich erwärmt, bei einer bestimmten Temperatur, die ich in der Folge immer durch t_c' bezeichnen werde, die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf ganz verschwindet und der Rohrinhalt homogen erscheint. Kühlt man das Rohr langsam ab, so findet bei einer Temperatur, die ich durch t_c bezeichnen werde, eine eigenthümliche Nebelbildung im Rohre statt und der Meniscus erscheint plötzlich. Beide Temperaturen sollten nicht nur, wie man gewöhnlich stillschweigend annimmt, einander gleich sein, also $t_c' = t_c$, sondern zugleich auch die kritische Temperatur des Stoffes darstellen.

Es ist wohl in der That fast allgemein angenommen worden, dass t_c wirklich gleich T_c ist; denn nach der Methode von Cagniard de la Tour, welche auch den Namen der optischen Methode trägt, und besonders einfach und leicht ausführbar ist, ist eine ganze Anzahl von Bestimmungen der kritischen Temperatur verschiedener Körper (auch in allerneuester Zeit)¹⁾ ausgeführt worden.

Diese Behauptung ($t_c = T_c$) wird jetzt von manchen Autoren bezweifelt.

So folgerte Pellat²⁾ aus den wohlbekannten Versuchen von Cailletet und Colardeau³⁾, dass $t_c < T_c$ ist. Ich habe, mich auf ganz andere Betrachtungen stützend, auf die Nothwendigkeit dieser Annahme ($t_c < T_c$) ebenfalls hingewiesen.⁴⁾ Die Versuchsergebnisse der französischen Gelehrten sucht jedoch Stoletow⁵⁾ auf secundäre Einflüsse zurückzuführen; was indessen meine Betrachtungen anbelangt, so scheint er die principielle Richtigkeit derselben anzuerkennen, aber nach ihm müsste der Unterschied zwischen t_c und T_c sehr klein, also die optische Methode doch eine ganz brauchbare sein.

Um diese Frage zu entscheiden, sind in neuerer Zeit eine Anzahl Versuche gemacht worden. So fand Battelli⁶⁾, dass t_c wirklich $< T_c$ ist. Für Aether war der Unterschied ($T_c - t_c$) sogar grösser als 3° . Battelli fand ausserdem, dass die Temperatur, bei welcher der Meniscus verschwindet, t'_c , nicht gleich t_c ist, sogar t'_c höher liegt, als die kritische Temperatur.

Zambiasi⁷⁾ findet im Gegensatz zu Battelli, dass $t_c = t'_c$, aber zugleich, dass $t_c < T_c$ ist. Für Aether war der Unterschied ebenfalls 3° .

De Heen⁸⁾ nimmt auch an, dass im allgemeinen $t_c < T_c$.

1) Man vgl. z. B. Zeitschr. für phys. Chem. 11. p. 577. 1893.

2) Pellat, Journ. de Phys. (3) 1. p. 225. 1892.

3) Cailletet u. Colardeau, Journ. de Phys. (2) 8. p. 389. 1889.

4) Galitzine, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 22. p. 265. 1890; Journ. der phys. Sect. der Freunde der Naturwissenschaften zu Moskau. 4. Nr. 2. p. 5. 1891; Journ. de Phys. (8) 1. p. 474. 1892.

5) Stoletow, Physik. Revue von Grätz. 2. 1892.

6) Battelli, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 29. p. 400. 1893.

7) Zambiasi, Atti della R. Acc. dei Lincei. 1. p. 423. 1892; 2. p. 21. 1893; Journ. de Phys. (3) 2. p. 274 u. 275. 1893.

8) De Heen, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 24. p. 96. 1892.

ist, er betrachtet aber T_c als die obere Grenze von t_c , indem t_c nach ihm mit der Menge Substanz im Versuchsrohr variiren sollte.

Aus diesen neueren Thatsachen würde man, im Gegensatz zu Stoletow, wohl den Schluss ziehen müssen, dass t_c wirklich kleiner und zwar auch bedeutend kleiner als T_c sein kann. Ob $t'_c = t_c$ ist, mag einstweilen dahingestellt bleiben; ich komme auf beide Fragen in § 3 noch zurück.

Die kritische Temperatur T_c müsste der Definition derselben zufolge für denselben Körper eine constante Grösse sein. Es fragt sich nun; Ist t_c , resp. t'_c eine constante Grösse oder hängen diese Temperaturen etwa von der Menge Substanz im Versuchsrohre ab?

Wir wollen das Flüssigkeitsvolumen durch v' , das ganze Volumen des Versuchsrohres durch v und das Verhältniss v'/v für niedrige Temperaturen durch α bezeichnen.

Schon Ramsay¹⁾, dessen Arbeiten über den kritischen Zustand leider wenig bekannt zu sein scheinen, hat gefunden, dass t_c mit steigendem α sinkt, doch schreibt er schliesslich diese Thatsache secundären Umständen zu. Hannay²⁾, welcher ebenfalls wenig citirt wird, fand für eine Anzahl Flüssigkeiten, wie Alkohol, CO_2 etc. t_c unabhängig von α , für andere dagegen war t_c mit α variabel, indessen schreibt er diese Aenderungen fremden Beimischungen oder Zersetzungen der Flüssigkeit selber zu.

In neuerer Zeit haben Battelli, Zambiasi und de Heen dieselbe Frage aufgenommen.

Battelli³⁾ untersuchte Aether und Alkohol und fand in beiden Fällen, dass mit steigendem α t_c sinkt.

So z. B. für Aether:

Röhre	$(\alpha = v'/v)_{t=0}$	t_c ⁴⁾
I	0,83	193,60° C.
II	0,88	193,44° „
III	0,89	193,17° „
IV	0,41	193,02° „

1) Ramsay, Proc. Roy. Soc. **30**. p. 328. 1880; **31**. p. 194. 1880.

2) Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**. p. 484. 1880.

3) l. c.

4) Die Schwankungen in den einzelnen Werthen von t_c bei verschiedenen Bestimmungen reichen bis zu 0,3° C.

Die Beobachtungen Zambiasi's¹⁾ haben ihn zu demselben Resultat geführt. Nach ihm würde also t_c , das zugleich $= t'_c$ wäre, mit steigendem α sinken, was in Uebereinstimmung mit einer Beobachtung von Amagat²⁾ bei CO_2 steht.

Im Gegensatz zu dem vorigen hat de Heen³⁾ gefunden, dass t'_c mit steigendem α wächst. Die Unterschiede können 1–2° betragen.

Um die Frage nach der Veränderlichkeit von t_c , resp. t'_c zu entscheiden, habe ich selbst Versuche angestellt, welche in § 3 mitgetheilt werden sollen.

B. Die Theorie des kritischen Zustandes.

Es ist nicht meine Absicht, die historische Entwicklung der Lehre von dem kritischen Zustande darzulegen; eine solche sehr verdienstvolle und umfassende Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungen auf diesem Gebiete, die zugleich eine allerdings nicht ganz einwurfsfreie Kritik derselben gibt, hat Oberlehrer Gerber, leider an wenig zugänglichem Orte, neulich veröffentlicht.⁴⁾

Stellt man sich auf den Boden der Andrews'schen Auffassungen, so kann, wie Andrews es selbst ausdrücklich hervorgehoben hat, die Materie bei Temperaturen, welche höher als die kritische sind, nur in einem *einzigen* Zustande vorkommen. Also ist die Temperatur und der Druck gegeben, so ist die Dichte des Stoffes vollständig und eindeutig bestimmt.

Diese Auffassungsweise hat früher eine fast allgemeine Anerkennung gefunden; jedoch erhoben sich nach und nach Einwände gegen dieselbe, und die neuesten Versuche auf diesem Gebiete scheinen jedenfalls die Richtigkeit der früheren Auffassung in Zweifel gesetzt zu haben.

Der Urheber dieser Einwände war Ramsay⁵⁾, welcher durch sehr sinnreiche Versuche zu zeigen geglaubt hat, dass der flüssige Zustand noch bei Temperaturen, welche höher

1) l. c.

2) Amagat, Journ. de Phys. (3) 1. p. 288. 1892.

3) l. c.

4) Gerber, Die kritische Temperatur. Programm des städtischen Realprogymnasiums zu Stargard in Pommern. 1893.

5) Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30. p. 323. 1880; 31. p. 194. 1880.

als T_c sind, fortbestehen kann. Die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf ist allerdings nicht vorhanden, aber die Molecularbeschaffenheit beider ist trotzdem ganz verschieden, insofern das, was Ramsay als Flüssigkeit bezeichnet, aus viel complicirter zusammengesetzten Molecülcomplexen bestehen soll, als der eigentliche Dampf.

Andere Einwände gegen die Andrews'sche Theorie, welche von Jamin¹⁾ und Wroblewski²⁾ herrühren, sind freilich ungerechtfertigt, wie es Stoletow³⁾ neulich auseinander-gesetzt hat.

Aus den neueren Versuchen von Cailletet und Colardeau⁴⁾, welche ebenfalls gegen die Andrews'sche Auffassung auftraten, könnte man, wie es mir jetzt scheint, einstweilen nur den Schluss ziehen können, dass $t_c < T_c$ ist.

Dagegen hat Battelli⁵⁾ in jüngster Zeit sehr interessante Beobachtungen, die theilweise den Ramsay'schen ähnlich sind, veröffentlicht, aus welchen er den wichtigen Schluss zieht, dass bei der kritischen Temperatur die eigentliche Verdampfung nicht aufhört; obgleich die Cohäsion zwischen den Flüssigkeitstheilchen schon so sehr abgenommen hat, dass dieselben keine zusammenhängende Masse mehr bilden können, sondern sich in dem gegenüberliegenden Dampftraume mehr und mehr ausbreiten müssen. Diese Verdampfung oberhalb der kritischen Temperatur ist als eine Auflösung, als eine Dissociation von grösseren Molecülcomplexen in kleinere aufzufassen. Man kann diesen Vorgang, um den Ausdruck de Heen's zu gebrauchen⁶⁾, als eine „innere Verdampfung“ bezeichnen.

Diese Annahme über die verschiedene moleculare Beschaffenheit eines Körpers im flüssigen und gasförmigen Zustande scheint, wie Battelli bemerkt, mit den neueren That-sachen der modernen Chemie, sowie auch mit den von ihm untersuchten thermischen Eigenschaften der Dämpfe in Ueber-einstimmung zu stehen.

1) Jamin, Journ. de Phys. (2) p. 389 u. 393. 1883.

2) Wroblewski, Wied. Ann. 29. p. 428. 1886.

3) Stoletow, Phys. Revue von Grätz. 2. 1892.

4) l. c.

5) l. c.

6) De Heen, Bull. de l'Ac. roy. de Belgique (3) 24. p. 282. 1892.

Dieser Theorie der Umwandlung von Flüssigkeitsmoleculen in Gasmoleculé, deren Grundlage schon von Ramsay gegeben wurde, schliesst sich de Heen¹⁾ ebenfalls vollkommen an. Wenn die Sache sich so verhält, so kann ein gesättigter Dampf, der in Berührung mit der ihm entsprechenden Flüssigkeit steht, eine Anzahl Flüssigkeitsmoleculé (*molécules liquido-géniques*) enthalten und seine Dichte muss, je nach der Anzahl derselben, eine veränderliche Grösse sein. In der That hat de Heen gefunden, dass die Dichte des gesättigten Dampfes desto grösser wird, je mehr Substanz im Versuchsrohr enthalten ist und diese Veränderlichkeit der Dampfdichte kommt (für Aether) nicht nur in der Nähe des kritischen Punktes, sondern sogar noch mehr als 40° davon entfernt zum Vorschein.

Gegen die Berechnungsweise de Heen's muss ich jedoch Einwand erheben. De Heen nimmt bei der Berechnung der Dampfdichte δ aus seinen Messungen an, dass die Flüssigkeitsdichte ρ (unter dem Drucke des gesättigten Dampfes) für eine bestimmte Temperatur eine constante Grösse und also durch die Temperatur allein vollkommen bestimmt ist. Wenn er aber annimmt, dass Flüssigkeitsmoleculé in dem Dampfe gelöst sind, also zwischen den gasförmigen Moleculen (*molécules gazogéniques*) schweben, und die Veränderlichkeit der Dampfdichte verursachen, so sehe ich freilich nicht ein, warum er das umgekehrte nicht ebenfalls annimmt, dass nämlich gasförmige Moleculé in der Flüssigkeit vorkommen und je nach ihrer Anzahl die Flüssigkeitsdichte beeinflussen können.

Wir werden in der That in § 4 sehen, dass die Dichte einer Flüssigkeit unter dem Drucke des gesättigten Dampfes bei genau derselben Temperatur ebenfalls eine veränderliche Grösse ist; also bei der Berechnung von δ muss man die Veränderlichkeit *beider* Grössen ρ und δ in Betracht ziehen.

Die sehr beachtenswerthen Thatfachen de Heen's bleiben jedoch bestehen; sie weisen auf ganz eigenthümliche und sonderbare Anomalien hin.

Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, dass Grimaldi²⁾

1) De Heen, Bull. de l'Ac. roy. de Belgique (3) 24. p. 267. 1892.

2) Grimaldi, Rend. Acc. di Roma (5) 1. p. 79. 1892; Beibl. 16. p. 347. 1892.

aus dem Isothermennetz für CO_2 von Amagat den Schluss gezogen hat, dass das Gesetz der Unabhängigkeit der Maximalspannung der gesättigten Dämpfe vom Volumen (resp. Masse) scheinbar nicht mehr in der Nähe des kritischen Punktes gilt.

Diese neue Thatfachen, welche in der Nähe von T_c zum Vorschein kommen und ganz eigenthümliche moleculare Vorgänge vermuthen lassen, stehen mit unseren gewöhnlichen Anschauungen, mit der gewöhnlichen allgemein angenommenen Theorie des gasförmigen und flüssigen Zustandes jedenfalls in Widerspruch.

Um die verschiedenen Vorgänge in der Nähe des kritischen Punktes weiter zu verfolgen, habe ich selber Beobachtungen angestellt, von welchen ich jetzt schon einen Auszug veröffentlichen möchte, indem ich verschiedene Einzelheiten für eine ausführlichere Mittheilung vorbehalte.

Bevor ich jedoch zu der Beschreibung meiner Versuche übergehe, möchte ich an dieser Stelle Hrn. Prof. F. Kohlrausch, welcher in so liebenswürdiger Weise die Hilfsmittel seines Instituts mir zur Verfügung gestellt hat, meinen allerbesten Dank aussprechen.

§ 2. Die Versuchsanordnung.

Die von mir ausgeführten Versuche haben sich hauptsächlich auf die drei folgenden Fragen bezogen:

1) In welcher Weise erfolgt bei sehr langsamem Erwärmen oder Abkühlen das Verschwinden, resp. Erscheinen des Meniscus; sind die diesen Erscheinungen entsprechenden Temperaturen t'_c und t_c einander gleich? hängen dieselben von der Menge Substanz im Versuchsrohre ab oder nicht?

2) Sind die Dichten einer Flüssigkeit und des ihr entsprechenden gesättigten Dampfes bei gegebener Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes vollkommen bestimmte Grössen oder sind sie als variabel zu betrachten?

3) Kann oberhalb der kritischen Temperatur ein Körper nur in einem einzigen Zustande vorkommen, wie es die übliche Theorie verlangt, oder kann er bei derselben Temperatur und demselben Druck zwei verschiedene Dichtigkeiten besitzen?

Um alle diese Fragen beantworten zu können, kommt es wesentlich darauf an, einen Raum von überall constanter

Temperatur herstellen zu können, die man nach Belieben und äusserst langsam variiren lassen, und wenn nöthig, auch stundenlang constant halten kann.

Da ich als Versuchsflüssigkeit Aethyläther wählte¹⁾, welcher nach Ramsay als eine besonders stabile Flüssigkeit zu bezeichnen ist, so handelte es sich darum, einen Thermostat für sehr hohe Temperaturen (190—210°) zu construiren.

Luftbäder, wenn auch aus drei oder vier Kasten bestehend, waren jedenfalls auszuschliessen. Nach einigen Bemühungen

bin ich zur folgenden Versuchsanordnung gekommen, bei welcher ich wirklich eine vorzügliche Temperaturconstanz bekommen habe.

Am unteren Ende eines 90 cm langen und ungefähr 5 cm weiten Rohres *AB* (vgl. Fig. 1) wurde eine grosse Kugel ausgeblasen, welche zum Theil mit krySTALLISIRTEM Naphtalin gefüllt war. In dieses weite Rohr wurde ein engeres, unten zugeschmolzenes Rohr *CD* mit Hilfe eines Gummistopfens eingesetzt und dieser mit Mende-

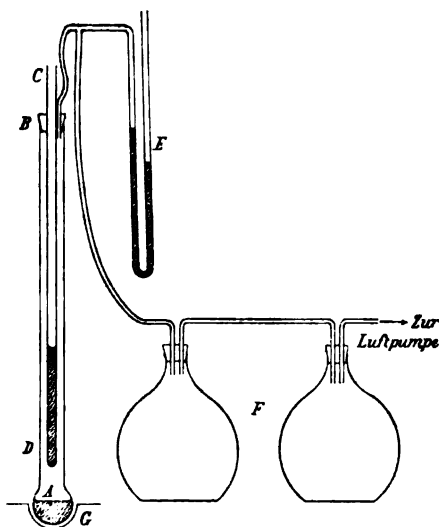


Fig. 1.

lejeff-Kitt luftdicht gemacht. Dieses Rohr *CD* enthält in seinem unteren Theile Glycerin, welches vorher durch Erwärmen auf ungefähr 250—260° möglichst wasserfrei gemacht war. Der zwischen beiden Röhren befindliche Raum wurde mittels Kautschukschläuchen und Glasansatzstücken in Verbindung mit einem offenen Manometer *E* und zwei grossen Flaschen *F*, von je 25 l Inhalt, gesetzt, die ihrerseits mit einer Luftpumpe verbunden waren.

Durch Auspumpen, resp. Zuführen von Luft konnte man

1) Von Kahlbaum in Berlin bezogen (über Natrium destillirt).

das Naphtalin unter verschiedenen Drucken (kleiner als der atmosphärische) sieden lassen.¹⁾ In den von Glycerin eingenommenen Raum, welcher durch den aufsteigenden Naphtalindampf von allen Seiten gleichmässig erwärmt war, wurden die Versuchsröhren und Thermometer mittels eines langen, engen Glasrohres, welches unten einen kleinen Drahtrahmen zum Befestigen der Röhre trug, hineingebracht (vgl. Fig. 2). Auf dem engen Glasrohr selbst waren mehrere in das innere Rohr *CD* hineinpassende Korke befestigt, um die Circulation der Luft in *CD* zu verhindern. Das weite Rohr diente selbst als Kühler, nur musste, um eine wirklich constante Temperatur zu bekommen, die Condensation des Naphtalindampfes viel höher, als an der freien Oberfläche des Glycerins stattfinden. Das weite Rohr war noch mit einer Asbesthülle umgeben, in welcher für die Beobachtung zwei gegenüberliegende Fenster ausgeschnitten waren.

In dem vom Glycerin eingenommenen Raume habe ich eine ausserordentlich gute Temperaturconstanz erhalten, wie ich das mehrmals controllirt habe. Ich konnte das Thermometer um eine Strecke von 10 bis 15 cm auf- und abschieben oder von einer Seite des Rohres auf die andere bringen und doch, wenn der Gleichgewichtszustand hergestellt war, keinen Temperaturunterschied wahrnehmen, obwohl meine Thermometer in $\frac{1}{6}$ Grad getheilt waren. Ausserdem konnte ich mit diesem Apparate die Temperatur stundenlang constant halten, ohne dass 0,1° C. Aenderung eintrat. Wenn ich dagegen die Temperatur langsam steigen oder sinken lassen oder die beliebig (innerhalb gewisser Grenzen) vorgeschriebene Temperatur herstellen wollte, so war das besonders einfach zu bewerkstelligen. Mit diesem Apparate, welcher sehr leicht herstellbar ist, kommt man bequem und rasch zum Ziele.²⁾

Das von mir benutzte Thermometer war ein kurzes, in $\frac{1}{6}$ ° C. getheiltes, von Fr. Müller (D. Geissler's Nachf.) in



Fig. 2.

1) Die Glaskugel wurde in ihrem unteren Theile von einem Drahtnetz *G* umgeben.

2) Ich muss hier bemerken, dass, wenn man, statt Glycerin, einfach Luft im inneren Rohre lassen würde, eine gute Temperaturconstanz nicht erreicht werden könnte.

Bonn angefertigtes, welches während der Beobachtungen sich seiner ganzen Länge nach auf hoher Temperatur befand. Es war für den herausragenden Faden also keine Correction nöthig. Das benutzte Thermometer war mit einem anderen Thermometer verglichen, welches von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg geprüft wurde.

Um das Verschwinden, resp. Erscheinen des Meniscus zu beobachten und die Veränderlichkeit von ρ und δ zu untersuchen, habe ich acht verschiedene nicht sehr starkwandige Röhren (Wandstärke ungefähr 0,8 bis 1 mm) von ungefähr 8—10 cm Länge und von $1\frac{1}{2}$ —3 mm lichter Weite, die mit verschiedenen Mengen Aether gefüllt waren, benutzt.

Die luftfreie Füllung dieser Röhre habe ich im Allgemeinen in folgender Weise bewerkstelligt.

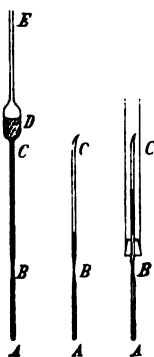


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Der benutzte Aether war zunächst in dem Vacuum eines Barometerrohres ziemlich luftfrei gemacht¹⁾, alsdann in dem erweiterten Theile (*D*) des Rohres *AE* (Fig. 3) noch gekocht und dann durch mehrmaliges Erwärmen, Auskochen, Zurückfliessenlassen etc. das Rohr *AC* mit möglichst luftfreier Flüssigkeit gefüllt. Als dann wurde eine gewisse Menge Aether abgedampft und das Rohr *BC* in eine Spitze ausgezogen (vgl. Fig. 4). Nachher wurde der Aether in *BC* zum Sieden gebracht, um die Luft aus dem oberen Theile von *BC* wegzuschaffen und dann die Spitze in üblicher Weise zugeschmolzen. Als dann habe ich das Rohr *BC* mit schmelzendem Eis umgeben und mittels eines Bunsenbrenners soviel Flüssigkeit als nöthig war aus dem Rohre *AB* entfernt (vgl. Fig. 5).

Auf diese Weise wurden die in dem oberen Theile von *BC* etwa vorhandenen Spuren von Luft von der Versuchsflüssigkeit durch eine Aethersäule getrennt. Die letzte Operation bestand darin, dass man den unteren Theil von *AB* ebenfalls in Eis einsetzte und, bei fortwährendem Erwärmen der dünnen Stelle,

1) Vgl. Galitzine, Ueber das Dalton'sche Gesetz. p. 88. Straassburg (Heitz & Mündel). 1890.

um ein Nachfliessen von Aether zu verhindern, die Capillare *B* mittels einer Stichflamme zuschmolz.

Die Angaben des Thermometers wurden immer mittels eines Fernrohrs abgelesen, die Stelle des Meniscus im Rohr mit Hilfe eines Kathetometers bestimmt.

§ 3. Verschwinden und Erscheinen des Meniscus.

Um das Verschwinden und Erscheinen der Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf näher verfolgen zu können, habe ich acht verschiedene Röhrchen untersucht. Diese Röhrchen enthielten verschiedene Aethermengen. Das Verhältniss α des Flüssigkeitsvolumens v' zum Gesamtvolumen v für Zimmertemperatur variirte dabei zwischen 0,28 und 0,48. Diese beiden Zahlen liegen schon ausserhalb der Grenzen, für welche man bei normalen Verhältnissen die Meniscusbildung noch wahrnehmen kann.

Ich werde an dieser Stelle in verschiedene Einzelheiten, wie bei sehr langsamem und gleichmässigem Erwärmen, resp. Abkühlen der Meniscus verschwand und wieder zum Vorschein kam, was in verschiedenen Röhren und auch in demselben Rohre nicht immer in der gleichen Weise stattfand, nicht eingehen, sondern mich nur mit der Angabe der Hauptresultate meiner Untersuchungen begnügen.

Wenn man ein solches Rohr allmählich erwärmt, so wird der Meniscus immer mehr und mehr undeutlich, er löst sich alsdann auf; wenn man aber von unten blickt, kann man allerdings noch eine Trennungsfläche sehen. Als Temperatur des Verschwindens t_c' bezeichne ich diejenige Temperatur, bei welcher die letzten Spuren einer solchen Trennungsfläche, die letzten Merkmale von einer Inhomogenität, verschwinden.

Als t_c bezeichne ich diejenige Temperatur, bei welcher der Meniscus *wirklich* zum Vorschein kommt, was, wie man bis jetzt angenommen hat, eine fast plötzliche Erscheinung und gewöhnlich von einer eigenthümlichen Nebelbildung begleitet ist.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei ich die weite Röhre von den engen getrennt habe, was mir zweckmässig erschien.

Nummer des Versuchsrohrs	Weite Röhre					Enge Röhre		
	VI	V	II	IV	VIII	IX	VII	X
$\alpha = \frac{v'}{v}$	0,28	0,31	0,37	0,39	0,41	0,34	0,41	0,48
t'_c	—	194,0—194,1	193,8—194,1	193,8—194,1	194,0	194,0	194,2	—
t_c	—	193,16	193,17	193,16	193,36	193,45	193,48	—

Diese Bestimmungen sind mit aller Sorgfalt ausgeführt und die einzelnen Werthe von t_c stimmen recht gut überein.

So z. B.

Rohr VII	Rohr VIII
t_c	t_c
193,45	193,33
193,45	193,34
193,53	193,36
193,50	193,40
Mittel 193,48	Mittel 193,36

Jedesmal, bevor ich zu der Beobachtung des Meniscusauftretens überging, habe ich das entsprechende Rohr auf ungefähr 200° erwärmt und ungefähr 10—20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Es ergab sich folgendes:

1. Die Temperatur des Verschwindens t'_c ist wohl *unabhängig* von der Menge Substanz im Versuchsrohr. t'_c liegt zwischen 193,8 und 194,2 im Gegensatz zu Battelli, welcher höhere und sehr schwankende Werthe gefunden hat (196,7—198,7°).

2. Die Temperatur, bei welcher der Meniscus wirklich erscheint ($t_c = 193,2—193,5$) liegt tiefer als die Temperatur, bei welcher die letzten Spuren einer Trennungsfläche verschwinden.

Also

$$t_c < t'_c.$$

3. Bei sehr langsamem und gleichmässigem Abkühlen ist das Auftreten des Meniscus keine plötzliche Erscheinung. Man kann sogar zuweilen ganz gut verfolgen, wie der Meniscus sich allmählich vorbereitet.

4. Eine Nebelbildung durch das ganze Rohr ist keine nothwendige Bedingung der Erscheinung. Ich glaube sogar,

dass manchmal eine solche Nebelbildung als das Zeichen einer ungleichmässigen Temperaturvertheilung zu betrachten ist.

5. Obgleich der Meniscus bei Temperaturen, welche bedeutend niedriger als t_c' sein können, erscheint, so stimmt doch die Temperatur, bei welcher man beim Abkühlen die ersten Merkmale von Unhomogenitäten (eigenthümliche Färbung des Rohres etc.) bemerkt, mit t_c' überein. Von einer Nebelbildung ist alsdann noch keine Rede.

6. Aus diesen Thatsachen ist jedenfalls zu schliessen, dass t_c auch bedeutend kleiner als die kritische Temperatur T_c sein kann.

Also

$$t_c < T_c.$$

Wie nahe t_c' der kritischen Temperatur kommt, ist durch diese Beobachtungen nicht entschieden.

7. Es folgt, dass die optische Methode in ihrer *gewöhnlichen* Anwendung (Beobachtung der Nebelbildung und des Meniscuserscheinens) zu unrichtigen Werthen der kritischen Temperatur führen muss.

8. Aus den in der Tabelle mitgetheilten Zahlen lässt sich ein Sinken von t_c mit steigendem α *nicht* erkennen, was in Widerspruch mit Battelli und Zambiasi steht.

9. Eine kleine Steigerung von t_c mit α lassen die Zahlen vermuthen (wie bei de Heen). Indessen, wenn man beachtet, dass die Grenze der Temperaturfehler bei diesen Beobachtungen¹⁾ 0,1° C. sein kann, so glaube ich doch, dass man auf die Unabhängigkeit von t_c von der Substanzmenge schliessen darf.

10. In engen Röhren scheint jedoch t_c ein wenig höher zu sein; doch glaube ich diesen Unterschied nicht einzig und allein dadurch erklären zu können, dass etwa in engen Röhren weniger Substanz enthalten ist, als in weiteren und infolgedessen also der Temperatúrausgleich rascher stattfinden sollte. Ich habe nämlich durch besondere Versuche gefunden, dass eine Veränderung der Abkühlungsgeschwindigkeit, wenn die letzte noch klein bleibt, nur einen sehr kleinen Einfluss auf

1) Nur bei diesen, weil wir hier eine fortwährende, wenn auch äusserst langsame Temperaturänderung haben.

die Temperatur des Meniscuserscheinens hat, was mit der vorigen Behauptung jedenfalls in Widerspruch stehen würde.¹⁾

Um die Erscheinung des Verschwindens und Eintretens beobachten zu können, muss die Menge Aether im Versuchrohr innerhalb gewisser Grenzen liegen. Ist α zu klein, so wird die ganze Flüssigkeit sich in Dampf umwandeln, ehe t_c' erreicht ist; ist α zu gross, so füllt sich dagegen das ganze Rohr mit Flüssigkeit. Meine Beobachtungen ergaben für diese Grenzen (α) die folgenden Zahlen:

Untere Grenze	Obere Grenze
$\alpha = 0,28-0,31$	$\alpha = 0,41-0,48.$

Die Beobachtungen Zambiasi's geben:

Untere Grenze	Obere Grenze
$\alpha = 0,26-0,29$	$\alpha = 0,47-0,48.$

Durch Zusammenstellung beider Versuchsergebnisse kann man folgende Grenzen feststellen:

Untere Grenze	Obere Grenze
$0,28-0,29$	$0,47-0,48.$

Zum Schlusse muss ich noch die folgenden zwei That-sachen hinzufügen, deren Deutung erst im nächsten Paragraph folgen wird.

I. Mit dem Rohr VI ($\alpha = 0,28$ untere Grenze) habe ich die folgende eigenthümliche Erscheinung wahrgenommen. Wenn das Rohr nur *einmal* auf 200° erwärmt wurde, so konnte ich beim Abkühlen die Flüssigkeitsbildung, wie in den anderen Rohren, ganz gut beobachten. Jedoch nach einer zweiten, dritten etc. Erwärmung trat bei Abkühlung der Meniscus *nicht* mehr zum Vorschein, und es bedarf einer weiteren Temperaturerniedrigung, um die ersten Spuren Flüssigkeit am unteren Ende des Rohres zu erkennen.

II. Die Stelle, wo der Meniscus erscheint, ändert sich mit dem jedesmaligen Erwärmen auf 200° . Wenn α klein ist ($0,31; 0,34$), so erscheint der Meniscus jedesmal tiefer, als das vorige mal; ist dagegen α gross ($0,41$), so erscheint die Trennungsfläche immer höher.

1) Näheres über den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit und eines Zusatzes von Luft auf t_c behalte ich mir für eine andere Mittheilung vor.

§ 4. Ueber die Flüssigkeits- und Dampfdichte in der Nähe des kritischen Punktes.

Mein ursprünglicher Gedanke war die sinnreiche Methode Amagat's¹⁾ zur Bestimmung der Dichtigkeit ρ einer Flüssigkeit und derjenigen ihres gesättigten Dampfes δ zu benutzen, um Aufschluss über die wirkliche kritische Temperatur (also wo $\rho = \delta$ ist) zu gewinnen und zugleich die Aenderung dieser Grössen in der unmittelbaren Nähe von T_c mit Hülfe meines Thermostaten zu verfolgen. Die Amagat'sche Methode wollte ich jedoch insofern abändern, dass ich, statt ein einziges Rohr zu nehmen, dessen Volumen beliebig verkleinert oder vergrössert werden konnte, was auch nicht unerhebliche praktische Schwierigkeiten darbietet, einfach mehrere kleine Röhrchen von ungefähr derselben Grösse nehmen wollte, die mit verschiedenen Mengen Aether gefüllt sein sollen. Es kommt dies offenbar auf dasselbe hinaus.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich jedoch auf grosse Schwierigkeiten und auf besondere eigenthümliche Anomalien gestossen, die mir Anlass zu ganz neuen Untersuchungen gegeben haben.

Es hat sich in der That herausgestellt, dass die Stelle des Meniscus im Versuchsrohr auch bei genau derselben Temperatur keineswegs constant war; diese Stelle änderte sich mit der Zeit, und ausserdem war es von grosser Bedeutung, wie die Substanz auf diese Temperatur gebracht war, ob sie etwa allmählich so weit erwärmt, oder zuerst ein oder mehrere Male über die kritische Temperatur bis auf 199—200° gebracht und dann bis auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde.

Um diese eigenthümlichen Vorgänge verfolgen zu können, habe ich dieselben acht Röhrchen, welche zur Bestimmung von t_c und t'_c gedient haben, auch auf die Veränderlichkeit des Flüssigkeitsniveaus unter verschiedenen Umständen untersucht. Aus dem erhaltenen ziemlich umfangreichen Beobachtungsmaterial werde ich einstweilen nur einen Auszug geben.

Ich habe hauptsächlich die Vorgänge bei zwei um 2,4° voneinander entfernten Temperaturen verfolgt, nämlich für:

$$t_1 = 192,4 \quad \text{und} \quad t_2 = 190,0.$$

1) Amagat, Journ. de Phys. (3) 1. p. 288. 1892.

Die entsprechenden Flüssigkeitsvolumina seien durch
 v_1' und v_2'
 oder durch
 (v_1') und (v_2')
 bezeichnet.

Die ersten zwei Zahlen sollen sich auf den Fall beziehen, wo die Substanz zuvor auf 199—200° 10—20 Minuten lang ein- oder mehrere mal gehalten und dann auf t_1 oder t_2 abgekühlt wurde; die in Klammern gesetzten Zahlen gehören dagegen zu dem Falle, wo die Substanz allmählich auf die entsprechende Temperatur erwärmt wurde.

Mit jedem Male, dass man die Substanz auf 199—200° erwärmt und dann abkühlt, bekommt man im Allgemeinen ein anderes Flüssigkeitsvolumen, die Aenderungen werden jedoch immer kleiner, bis man schliesslich zu fast constanten Werthen gelangt und ein neues Erwärmen fast keinen Einfluss mehr zu haben scheint. Die in zweiter und dritter Zeile der nächsten Tabelle stehenden Zahlen $[\Delta v_1']$ und $[\Delta v_2']$ ergeben die maximale beobachtete Volumenänderung der Flüssigkeit bei mehrmaligem Erwärmen über die kritische Temperatur hinaus.

Wenn man die Röhre von unten auf die gewünschte Temperatur bringt und dann eine Zeit lang auf ihr hält (ein bis zwei Stunden), so zeigt sich ebenfalls eine fortwährende Volumenänderung mit der Zeit, die jedoch immer kleiner wird. Die Zahlen der vierten und fünften Zeilen stellen eben diese maximale Volumenänderung $[\Delta(v_1')]$ und $[\Delta(v_2')]$ während der Beobachtungszeit dar.

In der folgenden Tabelle bedeutet noch: $v_1' - v_2'$ die Differenz der schon nach einigen Erwärmungen über T_c hinaus fast constant gewordenen Volumina der Flüssigkeit bei den Temperaturen t_1 und t_2 .

$(v_1') - (v_2')$ ist die Differenz derselben beiden Volumina, jedoch für den Fall, dass man den Körper auf die entsprechende Temperatur erwärmte und dieselbe längere Zeit constant erhielt, und zwar die Differenz der letzten Werthe, welche man nach längerem Erwärmen erhält.

$v_1 - (v_1')$ und $v_2 - (v_2')$ sind die beiden Temperaturen entsprechenden Volumendifferenzen, welche beim Abkühlen und Erwärmen erhalten worden sind. Dabei beziehen sich einige

Enge Röhre

Weite Röhre

Nummer der Röhre		VI	V	II	IV	VIII	IX	VII	X
Nr. der Zeilen		τ	τ	τ	τ	τ	τ	τ	τ
1	$\alpha = \left(\frac{v'}{v}\right)^{1/2}$	0,28	0,31	0,37	0,39	0,41	0,34	0,41	0,48
2	$[\Delta v_1]$	~ 3	-0,114	-0,015 ⁹⁾	-0,008 ⁵⁾	2,7	-0,038	+0,024	2,7
3	$[\Delta v_2]$	+0,008	-0,026	+0,005 ⁶⁾	0 ⁹⁾	1,9	-0,010	0	1,9
4	$[\Delta (v_1)']$	-0,029	-0,045	-0,011	-0,003	1,2	-0,028	+0,009	1,8
5	$[\Delta (v_2)']$	-0,015	-0,028	-0,020	-0,010	1,6	-0,020	-0,008 ⁹⁾	+0,026
6	$v_1' - v_2'$	—	-0,108	+0,009	+0,052	+0,071	-0,045	+0,064	—
7	$(v_1') - (v_2')$	-0,114	-0,047	+0,011	+0,050	+0,058	-0,035	+0,051	—
8	$[v_1' - (v_1)']_A$	-0,026	-0,016	-0,008	+0,007	0	-0,004	+0,004	—
9	$[v_1' - (v_1)']_E$	\sim	-0,079	+0,002 ⁷⁾	+0,010	+0,018	-0,015	+0,018	—
10	$[v_1' - (v_1)']_M$	\sim	-0,130	-0,023	+0,012	+0,030	-0,042	+0,029	—
11	$[v_2' - (v_2)']_A$	-0,032	-0,028	-0,008	-0,005	-0,004	-0,015	-0,003	-
12	$[v_2' - (v_2)']_E$	-0,014	-0,028	+0,004	+0,007	+0,005	-0,005	+0,006	-
13	$[v_2' - (v_2)']_M$	-0,033	-0,051	-0,021	+0,007	+0,006	-0,025	+0,006	-

1) Dieses Verhältnisse gilt für Zimmertemperatur. 2) Flüssigkeit zuerst sichtbar, dann wird $v' = 0$. 3) v' nimmt zuerst ab, dann zu. 4) v' nimmt zuerst ab, dann zu. 5) v' nimmt zuerst ab, dann zu. 6) „0“ heisst constant innerhalb der Fehlergrenzen (ungefähr 0,002). 7) Fehlergrenze. 8) v' nimmt zuerst zu, dann etwas ab. 9) v' variabel nur am Anfang der Beobachtungszeit, dann aber constant. 10) Das Rohr blieb die ganze Zeit vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. 11) Die Trennungsfäche war eine Zeit lang sichtbar, dann füllte sich das Rohr vollständig mit Flüssigkeit. Besondere Beobachtungen ergaben für die Temperatur, bei welcher bei sehr langsamem Erwärmen die Trennungsfäche erschien (ganz oben) 191,88°; für diejenige, bei welcher dieselbe bei sehr langsamem Erwärmen verschwindet (ebenfalls ganz oben) 192,41°.

Zahlen auf die anfänglichen Werthe der Volumina (Zeilen 8 und 11), andere auf die Endwerthe derselben (Zeilen 9 und 12) und die Zeilen 10 und 13 stellen die maximalen beobachteten Volumendifferenzen dar.

In den τ -Columnen sind die Beobachtungszeiten in Stunden angegeben.

Alle Volumina sind auf das Gesamtvolumen $v = 1$ reducirt. In der ersten Zeile sind die Werthe von α angegeben.

Eine nähere Betrachtung dieser Tabelle führt unmittelbar zu folgenden Schlüssen, welche nur der Ausdruck der beobachteten Thatsachen sind.

1. Das Flüssigkeitsvolumen, welches einer bestimmten Temperatur entspricht, ändert sich bei mehrmaligem Erwärmen über die kritische Temperatur hinaus (Zeilen 2 und 3).

Für kleine Werthe von α wird $\Delta v'$ negativ, das Flüssigkeitsvolumen also verkleinert, für ein gewisses α (die Stetigkeit der Erscheinung vorausgesetzt) unveränderlich und für grössere α wird $\Delta v'$ positiv.

Die Aenderungen bei t_1 sind viel grösser, als bei t_2 . Bei der letzten Temperatur wird für grössere Werthe von α sogar $\Delta v'_2 = 0$ (d. h. innerhalb der Fehlergrenzen).

Die maximale beobachtete Aenderung bei t_1 betrug 11 Proc., bei t_2 2,6 Proc. des Gesamtvolumens.

2. Auch bei constant gehaltener (durch Erwärmen erreicht) Temperatur wird das Flüssigkeitsvolumen veränderlich (Zeilen 4 und 5).

Die Abhängigkeit der Volumenänderung von α hat denselben Gang wie im Falle 1, obgleich keineswegs einen so regelmässigen.

Die maximale beobachtete Aenderung bei t_1 betrug 4,5 Proc., bei t_2 2,8 Proc. des Gesamtvolumens.

3. Die Volumendifferenzen bei t_1 und t_2 am Ende der Beobachtungszeit beim Abkühlen und Erwärmen (Zeilen 6 und 7) sind nicht einander vollkommen gleich. Die Differenz ist fast ohne Ausnahme kleiner beim Erwärmen (Zeile 7).

4. Zwischen den Temperaturen t_2 und t_1 verkleinert sich ¹⁾

1) Bei steigender Temperatur.

bei kleinen Werthen von α das Flüssigkeitsvolumen. Für gewisse α wird v' unveränderlich (wieder die Stetigkeit vorausgesetzt). Für grössere α wird dagegen v' mit der Temperatur wachsen¹⁾ (Zeilen 6 und 7).

5. Die Volumina v' und (v') bei t_1 und t_2 am Anfang der Beobachtungen sind nicht einander gleich. Mit drei Ausnahmen (für grössere α) ist

$$v' < (v'),$$

und je kleiner α , desto grösser die Differenz (Zeilen 8 und 11).

6. Die Volumina bei t_1 und t_2 am Ende der Beobachtungszeit sind ebenfalls einander nicht gleich.

Für kleine Werthe von α ist $v' < (v')$, für grössere α findet das *Umgekehrte* statt.

Die Unterschiede bei t_1 sind fast ohne Ausnahme grösser als bei t_2 (Zeilen 9 und 12).

7. Die maximalen Unterschiede zwischen v' und (v') erreichen bei t_1 bis zu 13 Proc. und bei t_2 bis zu 5 Proc. des Gesamtvolumens v (Zeilen 10 und 13).

8. Im Rohre X ($\alpha = 0,48$) erschien bei langsamer Abkühlung die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, ganz oben bei $191,88^\circ$ (Mittel aus vier Beobachtungen). Bei langsamem Erwärmen verschwand sie bei $192,41^\circ$ (Mittel aus vier Beobachtungen). Es folgt daraus, dass dieselbe Flüssigkeitsdichte zwei verschiedenen Temperaturen entsprechen kann. Ausserdem bedeutet die Volumenvermehrung von v' bei *constanter* Temperatur in diesem Falle (bei sehr kleinen Dampfmengen) nichts anderes, als dass die Flüssigkeitsdichte ρ mit der Zeit *abnimmt*.

9. Aus dem Umstande, dass im Rohre VI ($\alpha = 0,28$) die Flüssigkeit bei t_1 beim Abkühlen zuerst sichtbar war und nach mehrmaligem Erwärmen nicht mehr zum Vorschein kam und aus der ersten am Schlusse des vorigen Paragraphen mitgetheilten Thatsache folgt unmittelbar, dass die Dichte δ des gesättigten Dampfes ebenfalls eine veränderliche Grösse ist und zwar *nimmt* sie *zu*.

Die Gesamtheit der aus der Tabelle gezogenen Schlüsse, wie auch die am Ende des vorigen Paragraphen zweite mit-

1) Diese Thatsache enthält nichts neues.

getheilte Thatsache deuten ebenfalls darauf hin, dass ρ bei genau derselben Temperatur mit der Zeit und nach mehrmaligem Erwärmen über T_c hinaus *abnimmt*, während δ im Gegentheil *wächst*.

Eine Erwärmung auf $199-200^\circ$ beschleunigt die Herstellung des Gleichgewichts.

Solche eigenthümliche Volumenänderungen finden nicht nur bei Aether, sondern nach einer ganz neuen Mittheilung Gouy's¹⁾ ebenfalls bei CO_2 statt und zwar wieder in dem Sinne; dass ρ *abnimmt* und δ *wächst*. Nach Gouy sollte die Niveauänderung bei derselben Temperatur nach Ablauf einer Woche immer noch vorhanden sein. Die verschiedenen Einzelheiten hat er jedoch nicht angegeben.

Die Resultate dieses Paragraphen kann man in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. In der Nähe des kritischen Punktes sind ρ und δ keine constanten Grössen: ρ *nimmt* mit der Zeit und nach mehrmaligem Erwärmen über T_c hinaus *ab* und δ *zu*.²⁾

II. Diese Aenderungen können wohl bedeutend sein, werden jedoch desto kleiner, je niedriger die Temperatur ist.

III. Die Flüssigkeitsdichte³⁾ und die Dichte ihres gesättigten Dampfes werden *nicht* durch die Temperatur allein vollkommen bestimmt, was im Widerspruch mit der gewöhnlichen Theorie des gasförmigen und flüssigen Zustandes steht und die Definition der kritischen Temperatur ($\rho = \delta$) erschwert.

IV. Diese eigenthümlichen Vorgänge stehen jedoch mit den neueren Anschauungen über das Zerfallen von Molecül-complexen und über das Auflösen von Flüssigkeitsmoleculen im Dampf und umgekehrt von Gasmoleculen in der entsprechenden Flüssigkeit in vollkommener Uebereinstimmung.

§ 5. Beobachtungen mit gebogenen Röhren.

Im vorigen Jahre habe ich eine Methode zur Bestimmung der wahren kritischen Temperatur vorgeschlagen⁴⁾, welche auf dem folgenden Princip beruht. Wird in ein auf beiden Seiten

1) Gouy, Compt. rend. 116. p. 1289. 1893.

2) Auf näheres Eingehen auf die thatsächlichen Aenderungen von ρ und δ und deren Abhängigkeit von α verzichte ich einstweilen.

3) Unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes.

4) Galitzine, Journ. de Phys. (3) 1. p. 474. 1892.

zugeschmolzenes Röhrchen eine kleine Quecksilbersäule gebracht und ein Theil des Rohres vollständig, der andere nur theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so müsste bei fortgesetztem Erwärmen des Systems die Bewegung der Quecksilbersäule, sobald die kritische Temperatur überstiegen ist, auf jeden Fall aufhören. Das ist eine nothwendige und unerlässliche Folge der gewöhnlichen Andrews'schen Theorie des kritischen Zustandes, nach welcher ein Körper bei Temperaturen, welche höher als die kritische sind, und *bei demselben Drucke* nur in einem einzigen Zustande vorkommen kann. Sind aber die Dichtigkeiten in beiden Theilen des Rohres gleich, so kann offenbar keine Bewegung der Quecksilbersäule stattfinden.

Um das zu untersuchen, habe ich kleine, ungefähr 10 cm lange, U-förmig gebogene Röhren von 3 mm lichter Weite (vgl. Fig. 6) benutzt. Beide Schenkel waren durch einen Quecksilberfaden voneinander getrennt, ein Schenkel vollständig, der andere nur theilweise mit Aether gefüllt. Die Füllung geschah in üblicher Weise, d. h. ehe ich den Dampfschenkel schloss, trieb ich durch Erwärmen des Aethers die Luft aus demselben weg und schmolz dann die Capillare zu.

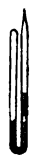


Fig. 6.

Meine Beobachtungen erstreckten sich auf drei verschiedene Fälle, in denen die relativen Mengen Aether im linken und rechten Schenkel verschieden waren. Die Verschiebungen der Quecksilbersäule wurden mittels eines Kathetometers gemessen, und die Beobachtungen selbst geschahen nicht etwa so, dass man die Temperatur fortwährend und allmählich steigen oder sinken liess, sondern es wurden verschiedene bestimmte Temperaturen der Reihe nach hergestellt und die Röhre eine Zeit lang auf jeder Temperatur gehalten. Auf diese Weise konnte man sicher sein, dass die Temperatur überall genau dieselbe war.

In allen drei von mir untersuchten Fällen hörte die Bewegung *nicht* auf, wenn ich auch weit über die kritische Temperatur des Aethers hinausging. Die höchste erreichte Temperatur war 209,5° C. Diese Bewegung fand statt, gleichgültig, ob der Quecksilbermeniscus im Dampfschenkel höher oder niedriger, als derjenige im Flüssigkeitsschenkel war.¹⁾

1) Es ist ja auch zu beachten, dass der Gesamtdruck im Versuchrohr etwa 30—40 Atmosphären beträgt.

Das Vorhandensein einer solchen Bewegung steht mit unseren gewöhnlichen Auffassungen im Widerspruch und infolgedessen zeigt sich die zur Bestimmung von T_c von mir vorgeschlagene Methode, welche auf dieser Auffassung vollständig beruht, als unbrauchbar.

Durch Ausmessung der Volumina des Stoffes in beiden Schenkeln könnte man die Dichte der Substanz in beiden Seiten des Rohres bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Ein kleiner Auszug aus meinem Beobachtungsmaterial ist in den folgenden drei Tabellen enthalten.

Hierin bedeuten:

t die Temperatur.

ϱ_2 die Dichte der Substanz im Flüssigkeitsschenkel.

ϱ_1 die Dichte im Dampfschenkel, welcher indessen, wie gesagt, bei niedrigen Temperaturen mit Flüssigkeit theilweise gefüllt war.

h ist die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen in Millimetern ausgedrückt. Wenn h positiv ist, so heisst das: das Quecksilber steht höher im Dampf-, als im Flüssigkeitsschenkel.

I.

t	ϱ_2	ϱ_1	h
191,4°	0,89	~	+24,4 mm
200,3°	0,37	0,33	+34,5 "

II.

t	ϱ_2	ϱ_1	h
192,8°	0,36	~	-24,5 mm
202,1°	0,33	0,26	-13,8 "
208,7°	0,32	0,27	-10,4 "

III.

t	ϱ_2	ϱ_1	h
191,9°	0,37	~	+10,6 mm
202,1°	0,33	0,24	+26,8 "
209,5°	0,32	0,26	+3,21 "

Betrachtet man diese Tabellen, so sieht man aus der Veränderlichkeit von ϱ_2 und ϱ_1 , dass die Bewegung des Quecksilbers bei sehr hohen Temperaturen immer noch fortdauert.

Diese Bewegung ist allerdings durch die Ungleichheiten der Dichtigkeiten in beiden Schenkeln verursacht. Aber woher kommt bei gleichem Drucke¹⁾ diese Ungleichheit bei Tem-

1) Abgesehen von h und den etwa möglicherweise vorhandenen Spuren Luft.

peraturen, welche über T_c liegen? Diese Ungleichheit der Dichten scheint keine vorübergehende zu sein. Ich habe nämlich bei $t = 205,9^\circ$ das Rohr $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dieser Temperatur gehalten; die Dichtigkeiten $\rho_2 = 0,32$ und $\rho_1 = 0,25$, welche sich voneinander um ungefähr 25 Proc. unterscheiden, haben sich während dieser Zeit fast absolut nicht geändert.

Beim Abkühlen ist die Rückbewegung der Quecksilbersäule der vorangegangenen Hinbewegung nahezu gleich.

Vergleicht man die Werthe von ρ_2 und ρ_1 , welche ungefähr denselben Temperaturen entsprechen, so sieht man, dass ρ_2 überall grösser als ρ_1 ist und das unabhängig davon, ob h positiv oder negativ ist.

Man könnte wohl geneigt sein, den Einwand zu machen, dass diese beobachtete Bewegung, resp. Ungleichheit der Dichten durch kleine Spuren Luft verursacht sein könnte, da diese Röhren in üblicher Weise gefüllt wurden und nicht wie bei den Versuchsröhrchen der §§ 3 und 4.¹⁾ Ich habe deshalb absichtlich den Dampfschenkel einer von meinen Röhren geöffnet, viel Luft hineingelassen, das Rohr wieder zugeschmolzen und die Beobachtungen wiederholt. Der Gang der Erscheinung war fast durchaus derselbe, obgleich ich jetzt eine grosse Menge Luft im Versuchsrohre hatte. Ich schliesse daraus, dass diese beobachtete eigenthümliche Erscheinung nicht von Spuren von Luft herrührt, sondern in der Natur der Sache selbst liegt.

Aus den in diesem Paragraph mitgetheilten Thatsachen würde man wohl den Schluss ziehen können, dass bei Temperaturen, welche viel höher als die kritische sind, für Aether fast $12-13^\circ$ höher (bei Zugrundelegung der in neuerer Zeit überhaupt höchsten für Aether gefundenen kritischen Temperatur 197° (Battelli)) und unter fast genau demselben Drucke, eine Substanz zwei (oder vielleicht mehrere) verschiedene Dichten annehmen und fast unverändert behalten kann.

Bei so hoher Temperatur kann der Dichtigkeitsunterschied noch immer 21 Proc. betragen (vgl. Tab. III).

Diese sehr sonderbare Thatsache steht jedoch in Uebereinstimmung mit einer neulich von de Heen gefundenen Er-

1) Die Vorbereitung dieser gebogenen Röhren ist etwas umständlich.

scheinung, welche mir aus einer Privatmittheilung von ihm bekannt geworden ist; nämlich, dass es möglich ist, den echten flüssigen Zustand bei Temperaturen, welche höher als die kritische sind, herzustellen und zugleich die maximale Spannkraft der Dämpfe zu messen.

Sollte sich dasselbe auch bei anderen Flüssigkeiten herausstellen, nämlich, dass die Substanz verschiedene Dichtigkeiten oberhalb der kritischen Temperatur bei demselben Drucke annehmen kann, so bedürfte auf jeden Fall die gewöhnliche Theorie des kritischen Zustandes einer Erweiterung und Vervollständigung.

Die Grundlage einer solchen Erweiterung sollte ein näheres Studium der Molecularvorgänge sein, da die neuere Theorie der Zersetzbarkeit von Moleculcomplexen die Möglichkeit aller dieser vom gewöhnlichen Standpunkte aus sonderbar erscheinender Thatsachen ganz gut übersehen und rechtfertigen lässt.

§ 6. Zusammenstellung der Haupt Versuchsergebnisse.

1. Die Temperatur t_c des wirklichen Erscheinens des Meniscus bei Abkühlung muss tiefer, und zwar beträchtlich tiefer, als die wahre kritische Temperatur des Stoffes T_c liegen; folglich muss die optische Methode in ihrer gewöhnlichen Anwendung (Beobachtung der Nebelbildung) zu unrichtigen Werthen der kritischen Temperatur führen.

2. Bei sehr langsamem und regelmässigem Abkühlen ist die viel besprochene eigenthümliche Nebelbildung keine nothwendige Bedingung der Erscheinung.

3. Die Temperatur, bei welcher der Meniscus *wirklich* erscheint und die Temperatur t'_c , bei welcher die letzten Spuren von Unhomogenitäten verschwinden, sind wohl als *unabhängig* von der Substanzmenge im Rohre anzunehmen.

4. Die Dichtigkeit ρ einer Flüssigkeit (in Berührung mit ihrem Dampf) und die Dichte δ ihres gesättigten Dampfes ändern sich bei genau derselben Temperatur mit der Zeit und mit mehrmaligem Erwärmen über die kritische Temperatur hinaus, wobei ρ ab- und δ zunimmt.

5. Beide Grössen ρ und δ werden folglich *nicht* durch die Temperatur einzig und allein vollkommen und eindeutig bestimmt.

6. Bei Temperaturen, welche beträchtlich höher als die kritische Temperatur liegen, kann ein Körper, bei fast genau demselben Drucke, zwei (oder vielleicht mehrere) verschiedene Dichtigkeiten haben. Die Dichtigkeitsunterschiede können 21—25 Proc. betragen.

7. Die von verschiedenen Experimentatoren beobachteten sonderbaren Anomalien, welche mit der gewöhnlichen Theorie des kritischen Zustandes schwerlich in Einklang zu bringen sind, lassen sich jedoch auf Grund der neueren Anschauungen über die Molecularvorgänge in Flüssigkeit und Dampf ganz gut übersehen und rechtfertigen.

Strassburg i. E., Physikal. Institut, August 1893.

9. Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur; von E. Wiechert.

(Fortsetzung von Wied. Ann. 50. p. 348.)

19. Wie sind nun die Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ der elastischen Körper gebaut?

Die in Figur 8 graphisch dargestellte Beobachtungsreihe von F. Kohlrausch erlaubt für eine Glassorte ein Stück von $\psi^{(4,4)}(y)$ zu zeichnen. Das Experiment, welches im zweiten Theil der Arbeit besprochen werden wird, gehört zum Schema $O'(-\infty, 0) O(0, T)$ und bezieht sich auf die Torsion eines Glasfadens. Für das Torsionsmoment m_T besteht nach Artikel 14 die Gleichung

$$m_T = [m] + m_T = [m] + \frac{[m]}{e^{(4,4)}} \psi^{(4,4)}(T).$$

Als Abscisse wurde in Fig. 8 $\log T$, als Ordinate m_T gewählt. Die Einheit für T bildet die Minute; die Einheit für m ist willkürlich. Jeder Beobachtung entspricht ein kleiner Kreis. Von den vier Beobachtungen mit $T > 1000'$, welche offenbar grössere Beobachtungsfehler enthalten, wollen wir hier ganz absehen.

Da die Beobachtungen über m_0 und m_∞ keine Auskunft geben, wissen wir nicht, wo die zu $\psi^{(4,4)}(0)$ und $\psi^{(4,4)}(\infty)$ gehörigen Asymptoten einzuzichnen sind, können daher auch nicht ohne Weiteres die Curve $\psi^{(4,4)}(y)$ in den Maassstab der früheren Fig. 1—5 übertragen, um so einen directen Vergleich zu ermöglichen. Trotzdem sind einige wichtige Schlüsse leicht zu ziehen.

Zunächst lässt sich zeigen, dass mehr als ein Glied $e^{-y/e}$ vorhanden sein muss. Bei nur einem Gliede würde die schwache Krümmung des beobachteten Theiles uns auf die Partie in der Nähe des Wendepunktes verweisen. Nehmen wir nun für die 0-Assymptote $m = 9300$ und für die ∞ Assymptote $m = 8950$ an, so entsteht durch Reduction auf den Maassstab der Fig. 1—5 die Curve in Fig. 8a; der ausgezogene Theil entspricht den Beobachtungen, die gestrichelten

Theile sind willkürlich angefügt. Die Curve in 8a ist viel mehr in die Breite gezogen als die Curve in 1, sie tritt in dieser Hinsicht etwa in Parallele mit der Curve in 4. Ihr Anblick lässt keinen Zweifel darüber, dass die Assymptoten den Beobachtungen zu nahe gelegt wurden: die schwache Krümmung des beobachteten Theiles passt nicht zu den stark gekrümmten angesetzten Enden. Legen wir nun aber die Assymptoten weiter auseinander, so streckt sich die Curve noch mehr in die Breite, entfernt sich also noch mehr von der Curve in 1. — Aus dem Gesagten folgt nicht nur die Richtigkeit unserer Behauptung, sondern auch, dass Glieder mit weit verschiedenen Relaxationszeiten vorhanden sein müssen.

Für 8b wurde angenommen: $m_0 = 9323$, $m_\infty = 8823$. Wir sind nun offenbar der Wahrheit erheblich näher als in 6a, denn die Curve wirkt harmonischer; sie ist der Curve in 5 ähnlich geworden, nur fehlen die vielen Wendepunkte der letzteren. Dies führt uns zu einem zweiten wichtigen Punkt: Die Beobachtungen (Fig. 8) enthalten keine Andeutung, dass die Curve $\psi^{(4)}(y)$ mehr als einen Wendepunkt besitzt, trotzdem sie ein grosses Intervall von y umfassen; daraus müssen wir folgern, dass die Relaxationszeit von Glied zu Glied nur in kleinen Sprüngen fortschreitet und ferner, da weit verschiedene Relaxationszeiten vorkommen sollen, dass die Zahl der Glieder gross ist.

20. Durch das bisher veröffentlichte Beobachtungsmaterial und einige zu diesem Zwecke angestellte eigene experimentelle Untersuchungen bin ich zu der Ansicht geführt, dass in einer Reihe von Fällen die zur elastischen Nachwirkung gehörigen Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}$ lang gestreckte Curven mit nur einem Wendepunkt ergeben, ähnlich der Curve in Fig. 8b und weiter zu der Ansicht, dass jede dieser Functionen in folgender Weise gebaut ist:

1. Die Zahl der Glieder ist so gross, und die Vertheilung der Relaxationszeiten ρ derartig, dass für praktische Rechnungen die Zahl der zu einem beliebig vorgeschriebenen, noch so kleinen Intervall von ρ gehörigen Glieder für gross gehalten werden darf.

2. Die Summe der Glieder, bei denen der natürliche Logarithmus der Relaxationszeit zwischen $\log \text{nat } y$ und $\log \text{nat } y + \Delta \log \text{nat } y$ liegt, darf bei genügend klein gewähltem $\Delta \log \text{nat } y$

proportional mit $\Delta \log \text{nat } y$ gesetzt werden: sie sei $= \varphi \Delta \log \text{nat } y$. Es kann daher in der Function $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ an Stelle des Summenzeichens das Integralzeichen eingeführt werden:

$$\psi^{(\nu, \mu)}(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi e^{-\frac{y}{e}} d \log \text{nat } y.$$

3. Tragen wir in unsere Figur φ als Ordinate ein, so hat die entstandene Curve ein Maximum, in Bezug auf welches sie symmetrisch gebaut ist. Bedeutet r den zum Maximum gehörigen Werth von y und setzen wir zur Abkürzung:

$$z = \log \text{nat } y - \log \text{nat } r = \log \text{nat } \frac{y}{r},$$

so lautet die Gleichung der Curve φ :

$$(21) \quad \varphi = \psi^{(\nu, \mu)}(o) \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 z^2},$$

ihr Hauptbestandtheil ist die aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung so wohl bekannte Function $e^{-b^2 z^2}$. $\psi^{(\nu, \mu)}(o)$, r und b sind Constanten, welche von Fall zu Fall variiren. Für $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ ergibt sich nun:

$$(22) \quad \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \psi^{(\nu, \mu)}(o) \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b^2 z^2} e^{-\frac{y}{e}} dz$$

$$z = \log \text{nat } \frac{y}{r}, \quad \varrho = r e^z.$$

In Fig. 6 sind die Curven φ und ψ für $b = \infty$, $b = 0,20$, $b = 0,075$ dargestellt. Die Curven in den Fig. 3, 4, 5 können als rohe Annäherungen für $b = 0,56$, $b = 0,28$, $b = 0,14$ gelten.

Wir werden b den „Coefficienten der Concentration“ und die vor allen übrigen ausgezeichnete Relaxationszeit r die „mittlere Relaxationszeit“ nennen; zu r gehört die „mittlere Relaxationsgeschwindigkeit“ $a = 1/r$.

Je kleiner b wird, um so mehr strecken sich die Curven φ und ψ in die Breite. Für $b = \infty$ geht $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ über in die Function

$$\psi^{(\nu, \mu)}(o) \cdot e^{-\frac{y}{r}};$$

nimmt b ab, so nähert sich $\psi^{(r, \mu)}(y)$ mehr und mehr der Function

$$\psi^{(r, \mu)}(0) \cdot \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-b^2 s^2} dz, \quad z = \log \operatorname{nat} \frac{y}{r}.$$

Beide Sätze sind leicht abzuleiten; der erste unmittelbar aus dem Anblick der Figur, der zweite nur wenig umständlicher durch Untersuchung der Function unter dem Integralzeichen in ihrer Abhängigkeit von z .

Von r wird die Gestalt der Curven φ und ψ nicht beeinflusst, sondern nur ihre Lage auf der Theilung der Abscissenaxe.

21. Fig. 8b würde für $\psi^{(4, 4)}(y)$ der von F. Kohlrausch untersuchten Glassorte auf $b = \text{ca. } 0,14$, $r = \text{ca. } 300$ (und $m_0 = \text{ca. } 9323$, $m_{\infty} = \text{ca. } 8823$) schliessen lassen. Die stark ausgezogene Curve in Fig. 8 ist unter der Annahme $b = \text{ca. } 0,075$, $r = \text{ca. } 360\,000$ (und $m_0 = \text{ca. } 9384$, $m_{\infty} = \text{ca. } 8034$) gezeichnet. Welche Zahlen der Wahrheit näher kommen, lässt sich mittels der Beobachtungen nicht sicher entscheiden. Der Grund für diese Unsicherheit liegt darin, dass wir nur über ein kleines Stück von $\psi^{(4, 4)}(y)$ Aufschluss erhalten. Und doch umfassen die F. Kohlrausch'schen Beobachtungen ein ungewöhnlich ausgedehntes Intervall von T . Es kann darum nicht Wunder nehmen, dass wir uns bei den meisten bisher veröffentlichten Beobachtungen mit noch unbestimmteren Aussagen begnügen müssen.

Eigene Beobachtungen ergaben mir für $\psi^{(4, 4)}(y)$ bei einem Faden von thüringer leicht schmelzbarem Glas $b = \text{ca. } 0,075$, $r = \text{ca. } 41\,000^1$, sodass $\psi^{(4, 4)}(y)$ in diesem Falle bei passender Wahl des Nullpunktes von $\log y$ durch die gestreckteste der Curven in Fig. 6 dargestellt wird, und für $\psi^{(4, 4)}(y)$ bei einem hartgezogenen Aluminiumdraht $b = \text{ca. } 0,20$, $r = \text{ca. } 10\,000$, sodass die mittlere Curve der Fig. 6 hervorgeht. Beide Angaben beziehen sich auf $\text{ca. } 20^{\circ} \text{ C}$.

1) In meiner Inaug.-Diss., p. 40, ist irrtümlicher Weise $\alpha (= 1/r)$ = $\text{ca. } 1/1300$ angegeben worden.

22—25. Einige Näherungsformeln für die Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$.

22. Gerade diejenige Eigenart der Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$, welche es so erschwert aus den Beobachtungen auf ihre vollständige Gestalt zu schliessen, begünstigt in den meisten Fällen die praktischen Rechnungen, indem sie gestattet, bequeme Näherungsformeln anzuwenden. Das Beispiel der F. Kohlrausch'schen Experimente über die Torsion der Glasfäden, zu denen die eben besprochene Beobachtungsreihe gehört, ist sehr geeignet das klar zu machen. Für die Experimente, welche entsprechend $O(-\infty, o)O(o, T)$ und $O(-\infty, -T)O(-T, o)O(o, T)$ angestellt sind, erhalten wir die Formeln:

$$m_T = G'(\vartheta' - \vartheta) - (G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(T))(\vartheta' - \vartheta)$$

und

$$m_T = \left\{ (G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(T + T)) \right. \\ \left. - (G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(T)) \right\} (\vartheta' - \vartheta).$$

Der kleinste vorkommende Werth des Argumentes von $\psi^{(4, 4)}(y)$ ist $T = 0,95$ Min. und der grösste $T + T = 4436$ Min. Zur Darstellung aller Beobachtungen genügt also ausser der Kenntniss der Constanten G' die Kenntniss der Function

$$G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(y)$$

für $0,95 \leq y \leq 4436$. Die Feststellung ihres weiteren Verlaufes ist zwar theoretisch von Bedeutung, praktisch aber nicht nothwendig. Aehnlich wie hier liegt es nun in den meisten Fällen; die Formeln erhalten die Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ nur in Differenzen $\psi^{(\nu, \mu)}(y_1) - \psi^{(\nu, \mu)}(y_2)$ für Werthe y_1 und y_2 innerhalb eines beschränkten Intervalles.

23. Um nun zu den in Aussicht gestellten Näherungsformeln zu gelangen, denke man sich zunächst unserer graphischen Darstellung entsprechend $\psi^{(4, 4)}(y)$ als Function von $\log y$ und entwickelte in der Umgebung des Werthes $\log y = \log \eta$ die Differenz $\psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y)$ nach aufsteigenden Potenzen von

$$\log y - \log \eta = \log \frac{y}{\eta}.$$

Behält man in der Entwicklung die beiden ersten Glieder mit ihren genauen Werthen bei und giebt den weiteren Glied-

dem passend geänderte Werthe, so gelangt man leicht zu den Formeln

$$(23) \left\{ \begin{array}{ll} \text{für} & \psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \frac{g}{\gamma} (y^\gamma - \eta^\gamma)^1 \\ \text{und} & \eta \leq y_w; \quad \gamma \leq 0 \\ \text{für} & \psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y) = g \log \frac{y}{\eta} \\ & \eta = y_w; \quad \gamma = 0 \end{array} \right.$$

y_w bedeutet den zum Wendepunkt gehörigen Werth von y ; g und γ sind Constanten, für welche bei kleinem b näherungsweise die Formeln:

$$\gamma = -2b^2\zeta; \quad g = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \psi(0) \cdot \frac{1}{\eta^\gamma} \cdot e^{-b^2\zeta^2} \Gamma(1 + 2b^2\zeta),$$

$$\zeta = \log \text{nat} \frac{\eta}{r}$$

gelten.¹⁾ Γ ist das bekannte Legendre'sche Functionszeichen.

Für unendlich kleine Werthe von η ist $\gamma = +1$, $g/\gamma = 0$. Wächst η so nimmt γ ab und g/γ zu; beim Durchgang durch den Wendepunkt passiert γ den Werth 0 und g/γ den Werth ∞ ; beide werden negativ, γ wird für $b = \infty$ schliesslich $-\infty$, ob auch für andere Werthe von b , weiss ich nicht, g/γ nähert sich ohne Aufhören der 0 an.

Einige besondere Fälle sind in Fig. 7 graphisch dargestellt; wir haben hier angenäherte Abbildungen einzelner Theile der Curve $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ vor uns.

24. Um den Gedanken einen Anhalt zu geben, setze ich einige Angaben her, welche sich auf die bisherigen experimentellen Ergebnisse über $\psi^{(4, 4)}(\eta) - \psi^{(4, 4)}(y)$ bei gewöhnlicher Temperatur und etwa $\tau = 10$ Min. beziehen.

1. Wir befinden uns vor dem Wendepunkte ($\gamma > 0$) bei einem von mir untersuchten, in Artikel 21 schon erwähn-

1) Es ist

$$\frac{g}{\gamma} (y^\gamma - \eta^\gamma) = \frac{g}{\gamma \eta^\gamma} \left(e^{\gamma \log \frac{y}{\eta}} - 1 \right) = \frac{g}{\eta} \left(\frac{1}{1!} \log \frac{y}{\eta} + \frac{\gamma}{2!} \log^2 \frac{y}{\eta} + \dots \right)$$

2) Vgl. meine Inaugural-Dissertation § 4.

ten *Aluminiumdraht*: $\gamma = \text{ca. } 4/10$; bei den *Glasfäden*, über welche F. Kohlrausch ¹⁾ 1863 Beobachtungen mittheilte: $\gamma = \text{ca. } + 1/4$, bei dem *Glasfaden*, über welchen I. Klemenčič ¹⁾ 1879 Beobachtungen mittheilte: $\gamma = \text{ca. } + 1/5$.

2. Wir befinden uns nahezu beim Wendepunkt ($\gamma \text{ nahezu } = 0$) bei dem *Glasfaden*, über welchen L. Boltzmann ²⁾ 1874, und bei dem, über welchen Hopkinson ³⁾ 1879 Beobachtungen mittheilte.

3. Wir befinden uns hinter dem Wendepunkt ($\gamma < 0$) nach meinen Beobachtungen bei *Jenenser Glas zu Thermometern* $\gamma = \text{ca. } - 1/4$.

In der Arbeit ⁴⁾ von G. Weidmann: „Ueber den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases“, 1886, finden sich Beispiele für alle drei Fälle.

25. Bei sehr grossen Intervallen von y genügen die Näherungsformeln (23) nicht, dann müssen dreiconstantige Formeln angewandt werden. Die F. Kohlrausch'sche allgemeinere empirische Formel benutzend kann man schreiben:

$$(24) \quad \psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y) = c(e^{-a\eta^n} - e^{-ay^n}),$$

wobei a so zu wählen ist, dass $a\eta^n$ ein kleiner echter Bruch ist. Ein Vergleich mit (23):

$$\psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \frac{g}{\gamma} (y^\gamma - \eta^\gamma)$$

ergibt, dass näherungsweise $n = \gamma$ und $\text{ca. } = g/\gamma$.

Bei kleinen Werthen von b empfiehlt es sich mehr noch als (24) die Formel:

$$(25) \quad \psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y) = k \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^i e^{-i^2} di,$$

$$i = w \log y - v; \quad \epsilon = w \log \eta - v$$

1) Vgl. Artikel 29.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wien. Ak. (2) 70, p. 275. 1874.

3) J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. London, 28. p. 148. 1879.

4) G. Weidmann, Wied. Ann. 29. p. 214. 1886.

anzuwenden ¹⁾, weil diese dann die Function $\psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y)$ näherungsweise in ihrem ganzen Verlaufe darstellt. Näherungsweise ist ²⁾

$$w = b \log \text{nat } 10; \quad v = b \log \text{nat } r$$

$$k = \psi^{(\nu, \mu)}(0) \Gamma\left(1 + 2b^2 \log \text{nat } \frac{\eta}{r}\right).$$

26—28. Bau der Functionen $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ zweiter, erweiterter Ansatz.

26. Nach unserer Theorie ist

$$\psi^{(\nu, \mu)}(y) = \sum_1^N s^{(n, \nu, \mu)} e^{-\frac{y}{e^{(n)}}}.$$

Die Glieder $s e^{-\frac{y}{e}}$, von welchen die Beobachtungen in den bisher berücksichtigten Fällen Kunde gaben, gruppieren sich in sehr einfacher Weise um eine mittlere Relaxationszeit τ und können in unseren graphischen Darstellungen durch die Curve:

$$\varphi = c \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 z^2}; \quad z = \log \text{nat } \frac{y}{r}$$

zusammengefasst werden. Sie gehören offenbar sämtlich aufs Innigste zusammen, und es erscheint darum äusserst unwahrscheinlich, dass sie bei so complicirten Körpern wie Gläser oder Metalllegierungen u. dgl. $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ erschöpfen sollten. Weit wahrscheinlicher ist, dass $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ mehrere derartige Gruppen mit verschiedenen Constanten enthält. Wir wollen das annehmen und entsprechend $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ und $f^{(\nu)}$ in Summen zerlegen; die verschiedenen Gruppen werden mit römischen Zahlen I, II . . . nummerirt werden; ω möge eine beliebige unter ihnen bedeuten:

1) Tabellen für die Function

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int e^{-t^2} dt$$

findet man: Encke, Astronom. Jahrb. f. 1934; Kramp, Analyse des réfractions astronomiques terrestres. Leipzig et Paris an VII. 4.

2) Vgl. meine Inaugural-Dissertation § 4.

$$(26) \quad \begin{cases} \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \sum_{\omega} \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(y); \\ \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(y) = c^{(\omega)} \frac{b^{(\omega)}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(b^{(\omega)} z)^2} e^{-\frac{y}{c^{(\omega)}}} dz; \\ c^{(\omega)} = \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(0), \quad \varrho^{(\omega)} = r^{(\omega)} e^{\frac{1}{2}}; \end{cases}$$

$$(27) \quad \mathfrak{f}^{(\nu)} = \sum_{\omega} \mathfrak{f}^{(\omega, \nu)}; \quad \mathfrak{f}^{(\omega, \nu)} = - \sum_1^6 \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(T-t) dx^{(\mu)}.$$

Eine Gruppe mit unendlicher Concentration, d. h. mit $b^{(\omega)} = \infty$, würde sich verhalten wie ein einfaches Glied

$$c^{(\omega)} e^{-\frac{y}{r^{(\omega)}}}.$$

27, Es ist nützlich, Gruppen mit sehr kleinen und sehr grossen Relaxationszeiten gesondert zu behandeln.

1. Für Gruppen, deren wesentliche Glieder so kleine Relaxationszeiten haben, dass ihnen gegenüber die Zeiten sehr gross sind, in welchen die Deformationsgeschwindigkeiten $dx^{(\mu)}/dt$ bei den Experimenten sich merklich ändern, dürfen wir schreiben:

$$\mathfrak{f}_T^{(\omega, \nu)} = - \sum_1^6 \mu^{(\omega, \nu, \mu)} \left(\frac{dx^{(\mu)}}{dt} \right)_T,$$

wobei die Constanten $\mu^{(\omega, \nu, \mu)}$ durch die Beziehungen bestimmt werden:

$$\mu^{(\omega, \nu, \mu)} = \int_{-\infty}^T \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(T-t) dt = r^{(\omega)} e^{-\frac{b^{(\omega)} b^{(\omega)}}{4}} \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(0).$$

Hieraus folgt, dass Gruppen mit sehr kleinen Relaxationszeiten zu epibolischen Kräften Anlass geben, welche linear von den gleichzeitigen Deformationsgeschwindigkeiten (den $(dx^{(\mu)}/dt)_T$) abhängen, welche sich also genau analog den epibolischen Kräften bei der inneren Reibung leichtbeweglicher Flüssigkeiten verhalten.

Dieser Satz kann als eine Ausführung der von O. E. Meyer ausgesprochenen Ansicht gelten, dass Kräfte, welche linear von den Deformationsgeschwindigkeiten abhängen, obwohl sie

nicht ausreichen, um die elastische Nachwirkung zu erklären, dennoch bei festen Körpern sich bemerklich machen könnten.

Man kann in ihm auch eine Erweiterung der von Cl. Maxwell und L. Boltzmann in den citirten Arbeiten aufgestellten Sätze sehen, nach welchen die von diesen Autoren angegebenen Gleichungen für die elastische Nachwirkung bei besonderen Verfügungen in die Gleichungen für die innere Reibung bei Flüssigkeiten und Gasen übergehen.

2. Für Gruppen, deren wesentliche Glieder so grosse Relaxationszeiten haben, dass ihnen gegenüber die Zeiten verschwinden, über welche sich die Experimente erstrecken, dürfen wir stets $\psi^{(\omega, \nu, \mu)}(T - t)$ durch $\psi^{(\omega, \nu, \mu)}(o)$ ersetzen und erhalten daher:

$$(29) \quad f_T^{(\omega, \nu)} = \text{const.} - \sum_1^6 \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(o) x_T^{(\mu)}.$$

Die epibolischen Kräfte von Gruppen mit sehr grossen Relaxationszeiten verhalten sich also gerade ebenso wie die katastatischen Kräfte [f]; praktisch können sie von ihnen gar nicht getrennt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, auch theoretisch auf eine Trennung zu verzichten und dementsprechend unter [f] diejenigen Kräfte zu verstehen, welche übrig bleiben, wenn von den f die epibolischen Kräfte von Gruppen mit mittleren und kleinen Relaxationszeiten abgezogen werden.

28. Bisher habe ich noch für keine Glassorte mit Sicherheit Andeutungen für mehr als eine Gliedergruppe finden können. Von den Metallen scheint merkwürdigerweise *Silber*, also ein Element, mehrere Gruppen zu besitzen; es deuten darauf die Beobachtungen von P. Cohn¹⁾ über die freiwilligen Aenderungen des electrischen Widerstandes hartgezogener Drähte bei 180° C.

II. Theil. Discussion einiger Beobachtungsreihen.

29. Zur Discussion kommen:

I. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Kraftnachwirkung bei der Torsion von Glasfäden, veröffentlicht in

1) P. Cohn, Wied. Ann. 41. p. 71. 1890.

der Arbeit von 1863 „Ueber die electrische Nachwirkung bei der Torsion“. ¹⁾

II. Beobachtungen von J. Klemenčič über die Torsionsnachwirkung an einem Glasfaden, 1879 veröffentlicht in der Arbeit „Beobachtungen über die elastische Nachwirkung am Glase“. ²⁾

III. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Torsionsnachwirkung an einem Silberdraht, veröffentlicht in den Arbeiten „Experimentaluntersuchungen über die elastische Nachwirkung bei der Torsion, Ausdehnung und Biegung“ (1876)³⁾ und „Beitrag zu Boltzmann's Theorie der elastischen Nachwirkung“ (1877).⁴⁾

In den Artikeln 40 und 41 theile ich Resultate eigener Untersuchungen über die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung am Glase von vorausgegangenen Erhitzungen mit.

80–84. I. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Kraftnachwirkung bei der Torsion von Glasfäden.

30. F. Kohlrausch experimentirte mit zwei nahe gleichgestalteten Glasfäden von 35 mm Länge und 0,061 mm Dicke, sehr wahrscheinlich vom selben Material, theils nach Schema $O'O$, theils nach Schema $OO'O$. Sieht man in $O'(-\infty, o)O(o, T)$ einen speciellen Fall von $O(-\infty, -T)O'(-T, o)(o, T)$, für $T = \infty$, so gruppiren sich die acht mitgetheilten Beobachtungsreihen in folgender Weise, wobei die römischen Zahlen die Nummern der Tabellen in der F. Kohlrausch'schen Arbeit angeben:

Beobachtungsschema: $O(-\infty, -T)O'(-T, o)O(o, T)$.

Zum „ersten“ Faden gehören:

I	II	III
$T = \infty$,	$T = 2790'$,	$T = 2866'$.

Zum „zweiten“ Faden gehören:

II	V	VI	VII	VIII
$T = \infty$,	$T = 1380'$,	$T = 40'$,	$T = 20'$,	$T = 10'$.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 119. p. 337. 1868.

2) J. Klemenčič, Sitzungsber. der Wien. Akad. (2) 78. p. 481. 1878.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 337. 1876.

4) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 160. p. 225. 1877.

Auf I haben wir schon früher Bezug genommen. Der Verdrehungswinkel war bei IV 720° entsprechend $x_{\max}^{(4)} = 1/90$, bei den übrigen Reihen 1080° entsprechend $x_{\max}^{(4)} = 1/60$. $x_{\max}^{(4)}$ gibt ein Maass für die grösste Verzerrung des Materials bei der gewaltsamen Verdrehung; es ist gleich der Winkeländerung zweier Linien auf der Oberfläche des Fadens, welche vor der Verdrehung parallel, resp. senkrecht zur Längsrichtung verliefen. Alle Angaben der Originalarbeit über das Torsionsmoment m_T werden in 10 000mal grösseren Zahlen wiedergegeben.

Die graphische Darstellung von I in Fig. 9 zeigt sehr deutlich, und die übrigen Beobachtungsreihen bestätigen es, dass die Beobachtungsfehler in m_T am ersten Beobachtungstage selten ± 10 übersteigen, an späteren Tagen aber erheblich grössere Werthe erreichen. Die Ursache für das verschiedene Verhalten des ersten und der folgenden Tage bilden sehr wahrscheinlich die Abkühlung in den Nächten und die Temperaturschwankungen von Tag zu Tag.

31. Die Tabellen I und II geben uns Gelegenheit, unsere Näherungsformeln für $\psi(y)$ zu prüfen. Wir erhalten für beide Tabellen:

$$m_T = m_\tau - J(\vartheta' - \vartheta)(\psi^{(4)}(\tau) - \psi^{(4)}(T));$$

unter Benutzung der ersten Näherungsformel des Artikels 25 geht diese Formel über in;

$$m_T = C + C e^{-aT^n}$$

und unter Benutzung der zweiten Näherungsformel in:

$$m_T = K' + K \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-i^2} di,$$

$$i = w \log T - v.$$

Im letzteren Falle wurde gesetzt:

$$J(\vartheta' - \vartheta)(\psi^{(4)}(\eta) - \psi^{(4)}(y)) = K \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^i e^{-i^2} di.$$

Eine Berechnung mittels der ersteren Formel theilt F. Kohlrausch mit, eine Berechnung mittels der zweiten habe ich selbst ausgeführt; in den folgenden Tabellen sind die ent-

sprechenden Differenzen: Beobachtung — Rechnung unter Δ_K und Δ_W angegeben. Da v und noch mehr w ziemlich unsicher bleiben, habe ich für w einfach denjenigen Werth angenommen, welcher sich für das von mir untersuchte Thüringer Glas ergab, und für v in beiden Fällen den Werth, welcher für die ausführlichere Tabelle I am passendsten schien. — Entsprechend hat F. Kohlrausch für m beidemale dieselbe Zahl angenommen.

Tabelle I (vollständig).

T	m_T	Δ_K	Δ_W	T	m_T	Δ_K	Δ_W
1,25	9247	-2	-1	25	9154	0	-2
1,92	9238	0	+1	26	9152	-1	-2
2,50	9231	+1	+1	28	9148	-2	-3
3,08	9225	+1	+1	31	9147	+1	-0
3,92	9218	+1	+1	33	9146	+2	0
4,75	9213	+2	+2	35	9145	+3	+2
5,25	9211	+3	+3	48	9141	+11	+10
6,07	9204	+1	+1	50	9138	+9	+8
7,58	9197	+1	0	52	9136	+9	+8
8,25	9195	+2	+1	53	9134	+7	+6
9,67	9188	0	0	110	9102	+3	+3
10,33	9185	0	-1	160	9079	-7	-3
11	9184	+1	0	168	9078	-11	-7
12	9181	+1	0	184	9076	-5	-1
13	9178	0	-1	195	9072	-7	-2
14	9175	0	-1	206	9071	-6	0
15	9175	+2	+1	300	9054	-9	0
16	9171	+1	0	355	9042	-16	-5
17	9170	+2	0	452	9051	+1	+15
18	9168	+2	0	1310	9042	+23	+55
19	9164	0	-2	1460	9024	+12	+44
20	9162	0	-2	1780	8995	-16	+26
22	9158	-1	-2	2760	8995	-6	+48

Tabelle II (Auszug).

T	m_T	Δ_K	Δ_W	T	m_T	Δ_K	Δ_W
1,33	8773	-2	-4	61	8622	+2	+2
2,33	8757	-2	-3	124	8579	-4	-4
3,75	8739	-2	+2	216	8542	-12	-11
9,17	8707	0	+1	446	8507	-7	-5
17	8684	+3	+4	1343	8469	-12	+19
30	8657	+2	+3				

F. Kohlrausch setzte:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für I: } C' = 8970; \quad C = 405,4; \quad a = 0,35272 \\ \text{„ II: } C' = 8320; \quad C = 588,9; \quad a = 0,24129 \end{array} \right\} n = 0,25.$$

Ich setzte für beide Tabellen:

$$w = 0,1730; \quad v = 0,9183;$$

ferner

$$\text{für I: } K' = 8034,5; \quad K = 1350,0$$

und

$$\text{„ II: } K' = 7245,2; \quad K = 1706,3.$$

Aus diesen Zahlen würde näherungsweise folgen:

$$b = 0,075; \quad r = 360\,000 \text{ Minuten};$$

ferner

$$\text{für I: } m_0 = 9384,5; \quad m_\infty = [m] = 8034,5;$$

$$\text{„ II: } m_0 = 8951,5; \quad m_\infty = [m] = 7245,2.$$

In der graphischen Darstellung von I in Fig. 8 ist die Curve meiner Berechnung eingezeichnet und die Curve nach F. Kohlrausch, soweit sie von der anderen erheblich abweicht, gestrichelt angedeutet. Die ausgezogene Curve stellt die Beobachtungen des ersten Tages so gut dar, wie es besser gar nicht gedacht werden kann; die gestrichelte Curve dagegen zeigt von $T = 100'$ ab deutliche Abweichungen. Bei den Beobachtungen des zweiten und dritten Tages ist umgekehrt die gestrichelte Curve im Vortheil. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Berechnungen wird allein durch die Absicht der Berechner nicht durch die zu Grunde gelegten Formeln bedingt; durch Veränderung der Constanten könnten die Rollen ausgetauscht werden. Ich glaube, dass meine Berechnung die zweckentsprechendere ist, denn die Beobachtungen des zweiten und dritten Tages verdienen wegen der zu erwartenden Temperaturänderungen kein Vertrauen. Wollte man sie berücksichtigen, so wäre zu bedenken, dass die Nächte wahrscheinlich kälter als die Tage waren. Da nun jede vorübergehende Abkühlung alle folgenden Torsionsmomente vergrößert¹⁾, so würde

1) Der Einfluss von Temperaturschwankungen äussert sich in mehrfacher Hinsicht. Hier kommt hauptsächlich in Betracht, dass die Relaxationsgeschwindigkeiten mit abnehmender Temperatur schnell abnehmen (wie es scheint, alle im gleichen Verhältnisse). Dementsprechend erfolgen die Structuränderungen der elastischen Nachwirkung um so langsamer, je tiefer die Temperatur ist (vgl. meine Inaug.-Diss. p. 60).

zu schliessen sein, dass die Berechnung, welche constante Temperatur voraussetzt, den beobachteten m_T gegenüber zu kleine Werthe ergeben müsste. Die ausgezogene Curve entspricht dieser Erwartung, die gestrichelte nicht.

Bei Tabelle II liegen sowohl die Δ_K wie die Δ_W innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler. — Aus der einigermaassen regelmässigen Zu- und Abnahme der Abweichungen braucht man keinen Verdacht zu schöpfen, denn einzelne Ursachen der Abweichungen, vor allem die Temperaturschwankungen, wechseln nicht regellos von Beobachtung zu Beobachtung, sondern allmählich, im Verlaufe grösserer Zeiträume.

32. Wir wollen nun weitergehend zunächst die Beobachtungsreihen für den zweiten Faden, die Tabellen II, V, VI, VII, VIII in ihrer Gesamtheit discutiren. F. Kohlrausch berechnete V—VIII mittels der Formel

$$m_T = C e^{-a T^n},$$

und zwar setzte er stets $n = 0,25$, ausserdem

für V:	für VI:	für VII:	für VIII:
$C = 445,1;$	$C = 422,5;$	$C = 417,8;$	$C = 324,0;$
$a = 0,45204;$	$a = 1,0886;$	$a = 1,2497;$	$a = 1,3086.$

Unsere Theorie ergibt für dieselben Reihen:

$$m_T = J(\vartheta' - \vartheta) (\psi^{(4)}(T) - \psi^{(4)}(T + T)).$$

Wenn gleiche Temperaturverhältnisse und gleiche Einwirkung der thermischen Nachwirkung angenommen werden können, sollte in allen diesen Fällen $J(\vartheta' - \vartheta) (\psi^{(4)}(\eta) - \psi^{(4)}(y))$ identisch sein mit der entsprechenden für II gefundenen Function, d. h. mit

$$1706,3 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_i^i e^{-i^2} di; \quad \begin{aligned} i &= 0,1730 \log y - 0,9183, \\ i &= 0,1730 \log \eta - 0,9183 \end{aligned}$$

bei Annahme meiner Berechnung. Dies ist auch eine Folgerung der L. Boltzmann'schen Gesetze. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung sind in den Tabellen V und VI unter Δ_W Nr. 1, in den Tabellen VII und VIII unter Δ_W angegeben.

Tabelle V (Auszug).

T = 1380'.

T	m _T	Δ _K	Δ _W	
			Nr. 1	Nr. 2
1,08	285	- 2	-55	+ 1
1,75	267	- 4	-58	- 4
3,88	235	- 7	-62	-13
9,25	205	- 2	-58	-14
15	187	0	-56	-15
31,67	159	+ 3	-51	-16
66	130	+ 4	-46	-16
117	100	- 3	-48	-24
282	65	- 6	-49	-30
480	46	- 9	-37	-23
1450	20	- 8	-23	-16
1840	13	-11	-23	-17
3150	6	- 9	-18	-14

Tabelle VI (Auszug).

T = 40'.

T	m _T	Δ _K	Δ _W	
			Nr. 1	Nr. 2
1,08	124	-15	-20	+4
2,00	107	- 9	-18	+3
4,08	90	0	-12	+5
7,92	69	+ 1	-11	+2
15,5	50	+ 1	- 9	0
32,5	30	- 1	- 9	-3
60	20	0	- 6	-2
120	9	- 8	- 6	-4

Tabelle VII (Auszug).

T = 20'.

T	m _T	Δ _K	Δ _W
1,33	108	-1	+1
2,17	93	+1	0
4,75	68	+2	-1
7,50	54	+1	-2
15,00	36	0	-2
35,00	18	-2	-4
70	11	0	-2

Tabelle VIII (Auszug).

T = 40'.

T	m _T	Δ _K	Δ _W
0,25	84	-5	-5
1,88	70	-1	-1
4,00	52	+1	+1
8,67	38	+4	+5
16,75	22	-1	+1
38	15	+2	+4

Für T = 10' und T = 20' finden wir eine sehr schöne Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, für T = 40' und T = 1380' dagegen zeigen sich bedeutende Abweichungen. Woher rühren diese? Erklären sie sich durch Temperaturänderungen und durch ähnliche Complicationen der Experimente, oder sind sie der Theorie zur Last zu legen? Das letztere wird unwahrscheinlich, wenn man den auffallenden Sprung beachtet, der die Reihen für T = 10' und T = 20' von den Reihen für T = 40' und 1380' trennt, wenn man ferner beachtet, dass in den Reihen für T = 40' und T = 1380' gleich-

zeitig die Abweichungen für kleine T in der Hauptsache beseitigt werden, wenn die Constante $K=1706,3$ durch $K=1421,9$ ersetzt wird; die dann sich ergebenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung sind unter Δ_w Nr. 2 aufgeführt. Für grössere T bleiben freilich in der Tabelle für $T=1380'$ noch erhebliche Abweichungen. Es scheint darum immerhin möglich, dass die Theorie, zum Theil wenigstens, die Schuld an den Abweichungen trägt: Glücklicherweise lässt sich jeder Gedanke daran durch die Beobachtungen mit dem „ersten Faden“ beseitigen.

33. Für den ersten Faden stehen I und III in demselben Verhältniss, wie II und V für den zweiten. Benutzt man die oben (Art. 31) für I aufgestellte Function

$$J(\vartheta' - \vartheta)(\psi^{(4)}(\eta) - \psi^{(4)}(y))$$

zur Berechnung von III, so erhält man die in der folgenden Tabelle unter Δ_w aufgeführten Differenzen zwischen der Beobachtung und der Rechnung. Für kleine T zeigt sich keine Spur der Abweichungen, wie wir sie bei V fanden, ja die Uebereinstimmung ist so gut, dass zu ihrer Erklärung besonders günstige Zufälligkeiten angenommen werden müssen; für die grösste Zeit T ist die Abweichung allerdings erheblicher, aber — wiederum ein günstiger Zufall — sie liegt gerade nach der entgegengesetzten Seite wie die Abweichungen bei V.

Tabelle III (Auszug).

$T = 2790'$.

T	ϑ_T	Δ_w	T	m_T	Δ_w
4,88	259	-5	70	168	- 1
7,97	246	-1	140	147	+ 5
30	199	-2	1570	67	+15

34. So dürfen wir denn als Resultat unserer Discussion aussprechen, dass diese umfangreichen Beobachtungen von F. Kohlrausch, soweit es die Beobachtungsfehler gestatten, unsere Theorie nach jeder Richtung hin bestätigen. Das ist um so bemerkenswerther, als das Glas sehr stark verzerrt wird; $x_{\max}^{(4)}$ ist ca. $1/60$.

35—39. II. Beobachtungen von J. Klemenčič über die Torsionsnachwirkung an einem Glasfaden.

35. Von den fünf veröffentlichten Beobachtungsreihen nach Schema $A_0(-\infty, -T) O'(-T, 0) A_0(0, T)$ mit $T = 16'$ ($= 16$ Minuten), $T = 8'$, $T = 4'$, $T = 2'$, $T = 1'$ werde ich im Folgenden nur die Reihen mit $T = 16'$, $T = 4'$, $T = 1'$ betrachten; die übrigen würden unsere Schlüsse nicht modificiren, nur gewichtiger machen. Der Torsionswinkel ϑ_T wurde mit Hilfe von Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet; die Angaben über ihn erfolgen in Scalentheilen, deren Bogenwerth ca. 1 Minute ist. Der Winkel der gewaltsamen Torsion ϑ' war bei allen Reihen 360° , entsprechend ca. 21 000 Scalentheilen. Zur Berechnung von $x_{\max}^{(4)}$ fehlen die nothwendigen Angaben über die Dimensionen des Fadens. Eine besondere Vorrichtung, um die Temperatur constant zu halten, war nicht vorhanden, doch wurde die Vorsicht gebraucht, die Experimente zu Zeiten zu beginnen, in welchen die Temperatur möglichst wenig schwankte.

J. Klemenčič hat Berechnungen mittels der F. Kohlrausch'schen Formel $\vartheta_T = C e^{-a T^n}$ ausgeführt; die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind in den Rubriken Δ_K angegeben. Es gehören zusammen:

$T =$	16'	4'	1'
$n =$	0,266	0,148	0,109
$a =$	0,9758	3,0595	5,4445
$C =$	616,4	2593,25	11469,8

Nach unserer Theorie ist:

$$\vartheta_T = \vartheta' \{ \bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T+T) \} + S_1 + S_2,$$

$$S_1 = \vartheta_T \{ \bar{\psi}(\bar{y}) - \bar{\psi}(T) \}; \quad S_2 = - \int_{t=0}^{t=T} \{ \bar{\psi}(T-t) - \bar{\psi}(T) \} d\vartheta.$$

\bar{y} wurde $= 1$ gesetzt. In der folgenden Tabelle für die Correctionen S_1 und S_2 sind die zweiten Decimalstellen unsicher.

T	$T = 16'$		$T = 4'$		$T = 1'$	
	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2
$\frac{1}{2}$	-0,54	+0,21	-0,30	+0,19	-0,14	+0,17
1	0,00	0,25	0,00	0,21	0,00	0,18
2	+0,44	0,32	+0,20	0,24	+0,07	0,18
4	0,74	0,36	0,30	0,25	0,10	0,16
8	0,87	0,39	0,31	0,25	0,10	0,12
16	0,84	0,39	0,26	0,20	0,08	0,09
32	0,73	0,37	0,21	0,18	0,06	0,06
64	0,53	0,31	0,16	0,10	0,04	0,03
128	0,41	0,25	0,12	0,07	—	—
256	0,27	0,18	0,08	0,04	—	—
512	0,19	0,12	—	—	—	—
1024	0,14	0,08	—	—	—	—

36. Ich habe zunächst eine Berechnung mit Hülfe der Näherungsformel (23) Art. 23 ausgeführt unter der Annahme:

$$\mathcal{P}'\{\bar{\psi}^{(4)}(\eta) - \bar{\psi}^{(4)}(y)\} = G(y' - \eta'),$$

$$G = 368,83, \quad \gamma = +0,1750.$$

Wie die unter Δ_w Nr. 1 angegebenen Differenzen Beobachtung — Berechnung zeigen, werden die Beobachtungen im ganzen besser dargestellt, als durch die Berechnung mittels der F. Kohlrausch'schen empirischen Formel. Man beachte nun wohl, was das bedeutet: Bei der Benutzung der F. Kohlrausch'schen Formel konnte der Berechner für jede einzelne Beobachtungsreihe drei Constanten, alles in allem also neun Constanten, passend wählen; unsere Theorie dagegen stellte ihm für alle drei Reihen zusammengenommen nur zwei Constanten zur Verfügung.

37. Untersuchen wir nun die Abweichungen zwischen der Beobachtung und der Berechnung nach unserer Theorie etwas näher. Die Formel $\mathcal{P}'\{\bar{\psi}^{(4)}(\eta) - \bar{\psi}^{(4)}(y)\} = G(y' - \eta')$ ist nicht genau; wir müssen daher fragen, ob ein erheblicher Bruchtheil der Abweichungen auf Rechnung dieses Umstandes zu setzen ist. Mittels

$$\mathcal{P}'\{\bar{\psi}^{(4)}(\eta) - \bar{\psi}^{(4)}(y)\} = K \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\iota}^i e^{-\iota^2} d\iota; \quad \begin{aligned} i &= w \log y - v; \\ \iota &= w \log \eta - v; \end{aligned}$$

$$K = 8353; \quad w = 0,1730; \quad v = 1,31116,$$

T = 1'.
Temperatur: 20,4° C.

T = 4'.
Temperatur: 20,3° C.

T = 16'.
Temperatur: 20,3° C.

T	ϑ_T	Δ_K	Δ_W		T	ϑ_T	Δ_K	Δ_W		T	ϑ_T	Δ_K	Δ_W		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
			Nr. 1	Nr. 2				Nr. 1	Nr. 2				Nr. 1	Nr. 2			
0,717	255,5	+3,2	-0,3	+0,1	0,830	129,7	-8,5	+0,7	+1,5	0,0	0,750	57,8	-0,8	+1,6	+2,6	+0,1	
0,992	237,5	+4,7	0,0	0,0	1,014	120,5	-0,4	+1,0	+1,5	+0,2	1,025	48,6	-0,2	+1,5	+2,0	-0,1	
2,002	196,3	+5,7	+0,3	-0,1	2,024	89,5	+2,6	+1,3	+1,2	+0,3	2,037	32,1	+0,2	+1,6	+1,7	+0,3	
4,023	154,5	+4,5	+0,8	+0,3	4,045	62,2	+2,0	+1,4	+1,1	+0,4	3,965	20,5	+0,2	+1,4	+1,3	+0,5	
6,947	122,1	+1,8	+0,5	+0,2	6,984	44,7	+0,8	+1,4	+1,1	+0,6	6,995	13,6	-0,1	+1,1	+1,0	+0,4	
15	81,1	-1,9	-0,4	0,0	15	26,2	-0,7	+0,7	+0,7	+0,4	15	7,5	-0,1	+0,6	+0,6	+0,3	
30	52,1	-3,2	-1,0	-0,4	30	15,6	-0,8	+0,4	+0,5	+0,4	30	4,3	0,0	+0,3	+0,4	+0,2	
50	36,0	-2,9	-1,3	-0,7	50	10,4	-0,6	+0,2	+0,3	+0,2	50	2,8	+0,1	+0,2	+0,2	+0,1	
120	17,8	-1,1	-1,7	-1,0	120	5,2	0,0	+0,1	+0,3	+0,2	—	—	—	—	—	—	
270	9,4	+1,3	-1,0	-0,3	215	3,2	+0,2	0,0	+0,2	+0,1	—	—	—	—	—	—	
1020	3,3	+2,0	-0,3	+0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2520	1,6	+1,4	-0,2	+0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

erhält man die unter Δ_w Nr. 2 angegebenen Differenzen. Für $T = 16'$ sind die Abweichungen merklich geringer geworden. w bekam hier den Werth, den ich für thüringer Glas fand; durch Vergrösserung von w könnten die Abweichungen noch weiter vermindert werden; das erscheint aber zwecklos, denn sie sind auch jetzt schon nicht grösser, als die Beobachtungsfehler erwarten lassen. In der That, um die grösste Abweichung, 1 Scalentheil, für $T = 120'$ zu beseitigen, genügt die Annahme, dass die mittlere Temperatur zwischen $T = 0$ und $T = 120'$ ca. $0,9^\circ$ C. höher war, als die mittlere Temperatur während der gewaltsamen Torsion — vorausgesetzt, dass der Glasfaden sich der Temperatur gegenüber ähnlich verhielt, wie das von mir untersuchte thüringer Glas.

38. Die Abweichungen bei den Reihen für $T = 4'$ und $T = 1'$ haben sich durch die Neuberechnung nicht gebessert. Sie lassen sich aber durch die Annahme einer geringen Mitwirkung der thermischen Nachwirkung (herrührend von der Erhitzung bei Herstellung des Fadens) beseitigen, das zeigen die Differenzen Δ_w Nr. 3, welche sich ergeben, wenn für die Reihe $T = 4'$ $K = 8445$ und für die Reihe $T = 1'$ $K = 8730$ gesetzt wird. Die Berechtigung für dieses Verfahren wird in Art. 41 dargelegt werden.

39. Wir gelangen also zu dem Schluss, dass die Beobachtungen von J. Klemenčič gerade so wie die vorher discutirten Beobachtungen von F. Kohlrausch mit unserer Theorie in vollkommenem Einklang sind.

40—41. Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von vorausgegangenen Erhitzungen.

40. Dass beim Glase vorausgegangene Erhitzungen einen Einfluss auf die elastische Nachwirkung ausüben, der allmählich verschwindet, bemerkte, soweit ich sehe, zuerst J. Klemenčič.¹⁾ Er fand, dass die Nachwirkung bei Glasstäben und Fäden nach einer Erhitzung zunächst grösser war, als vorher und allmählich wieder auf die frühere Grösse herabsank. Dieselbe Erfahrung machte auch ich bei Glasfäden. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten eigenen

1) J. Klemenčič, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (2) 78. p. 486. 1879.

Beobachtungsreihen aus dem Jahre 1887 beziehen sich auf einen Faden von thüringer leicht schmelzbarem Glas, der aus einem ca. 1 mm dicken Glasstäbchen durch Ausziehen einer erhitzten Stelle hergestellt wurde. Der ausgezogene Theil hatte eine Länge von ca. 13 cm und war in seiner mittleren Partie auf mehr als die Hälfte der ganzen Länge recht gleichmässig ca. $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ mm dick. An die Reste des Glasstäbchens waren dickere Stäbe angeschmolzen; mittels des einen wurde der Faden in verticaler Stellung von einem Stativ getragen. Zur Beruhigung der Schwingungen des unteren Endes diente eine Luftdämpfung. Die Bewegungen des unteren Endes wurden mit Hülfe von Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet. Da ich den Faden zur Untersuchung der Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der Temperatur benutzte, wurde er im Laufe der Zeit, über welche sich die mitgetheilten Beobachtungen erstreckten, zwischen -21°C. und $+160^{\circ}\text{C.}$ den verschiedensten Temperaturen ausgesetzt, manchmal ein paar Minuten, manchmal stundenlang; theils mit Hülfe eines ihn umgebenden Wasserbades (er selbst hing in Luft), theils mit Hülfe des von einer kleinen Flamme aufsteigenden Gasstromes. Im letzteren Falle diente das für diesen Zweck oben geöffnete, den Faden enthaltende Mittelrohr des Wasserbades als Schlot, und wurde die Temperatur durch ein neben den Faden gebrachtes Thermometer, so gut es eben ging, controllirt. Während der Beobachtungen hielt ich die Temperatur mit Hülfe des Wasserbades möglichst genau auf 20°C. ; die Abweichungen überstiegen nur ausnahmsweise und nur auf kurze Zeiten $\pm 0,1^{\circ}\text{C.}$, nie aber $\pm 0,2^{\circ}\text{C.}$

41. Das Beobachtungsschema war $A_0(-\infty, -T)O'(-T, o)A_0(o, T)$ mit $T = 4$ Minuten; die gewaltsame Verdrehung des unteren Endes betrug ca. 90° , in Scalentheilen ca. 4550. T ist in Minuten angegeben, ϑ_T die Ablenkung von der Ruhelage vor dem Versuche in Scalentheilen.

Kurz vor Nr. 1 war der Faden 30 Minuten hindurch mittels des von einer Flamme aufsteigenden Luftstromes einer Temperatur von ca. 100°C. ausgesetzt worden; dann blieb er bis nach Beendigung von Nr. 3 auf Zimmertemperatur. Die Torsion von Nr. 1 begann ca. 6, die von Nr. 2 in ca. 300, die von Nr. 3 ca. 3800 Minuten nach Entfernung der Flamme.

Herstellung des Fadens am 17. März 1887.

Temp. 20° C. Schema: $A_0(-\infty, -T) O'(-T, o) A_0(o, T)$, $T = 4'$.

Gewalts. V.: 4550.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Datum	1887					
	2. April	2. April	5. April	21. April	21. April	16. August
T	ϑ_T	ϑ_T	ϑ_T	ϑ_T	ϑ_T	ϑ_T
1'	53,0	47,7	46,2	44,6	48,0	41,9
2'	38,8	34,4	32,8	31,9	34,7	30,0
5'	22,7	19,8	19,0	18,5	20,1	17,3
10'	13,9	12,2	11,6	11,2	12,5	10,9

Vor Nr. 4 war der Faden ca. 10 000 Minuten und vor Nr. 6 ca. 120 000 Minuten auf Zimmertemperatur gewesen. Nach Beendigung von Nr. 4 wurde die Temperatur 80 Minuten hindurch auf 40° C. erhalten, dann möglichst schnell die Temperatur 20° wieder hergestellt; die Torsion von Nr. 5 begann ca. 5 Minuten nach dem Temperaturfall.

Nr. 4 und Nr. 5 zeigen, dass die Veränderungen infolge der elastischen Nachwirkung unter sonst gleichen Umständen durch den Einfluss der thermischen Nachwirkung im Verhältniss von 4:5 variiren können.

Nach Nr. 4 und Nr. 5 verursacht schon eine vorübergehende Erhitzung auf 40° C. eine erhebliche Vergrösserung der elastischen Nachwirkung.

Meine bisherigen Erfahrungen sind mit der Annahme verträglich, welche sich auch in Art. 38 als ausreichend erwies, dass die Functionen $\bar{\psi}^{(\nu, \mu)}(y)$ und also auch $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$ sich infolge der thermischen Nachwirkung nur um einen Factor ändern, wenn von der ersten Zeit nach der Abkühlung abgesehen wird.

42—45. III. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Torsionsnachwirkung an einem Silberdraht.

42. Diese Beobachtungen beziehen sich auf den Silberdraht von 125 mm Länge und 0,046 mm Dicke, an welchem F. Kohlrausch die elastische Nachwirkung nach so vielen Richtungen hin studirt hat. Das Beobachtungsschema war stets $A_0(-\infty, -T) O'(-T, o) A_0(o, T)$. Als Zeiteinheit diente

die Minute. Die Verdrehung des freien unteren Endes zu positiven Zeiten, die ϑ_T , wurden mit Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet; dementsprechend erfolgen alle Angaben über ϑ_T in Scalentheilen, deren Bogenwerth $0,0177^\circ$ ist.

43. Die Beobachtungen von 1876 waren dazu bestimmt, die Abhängigkeit der Nachwirkung von der Grösse der gewaltsamen Torsion festzustellen, es wurde daher ϑ' von 19° ($x_{\max}^{(4)} = \text{ca. } 1/16\,000$) bis 340° ($x_{\max}^{(4)} = \text{ca. } 1/900$) variirt, während T denselben Werth, 1 Minute, behielt. F. Kohlrausch berechnete aus den Beobachtungen $\vartheta_{0,33} - \vartheta_{10}$, d. h. die Verdrehung des Drahtes von $T = 0,33$ bis $T = 10$, für $19,3^\circ \text{ C.}$, und fand, dass die Gleichung

$$\vartheta_{0,33} - \vartheta_{10} = 8501 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta' + 7,28 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta' \cdot \vartheta'$$

mit grosser Genauigkeit erfüllt wird. ϑ' ist hierbei in Graden zu messen. — Nach unserer Theorie sollte $\vartheta_{0,33} - \vartheta_{10}$ proportional mit ϑ' sein. Wie die Gleichung zeigt, ist dieses bei sehr kleinen ϑ' allerdings der Fall, bei grösseren ϑ' aber treten starke Abweichungen auf, bei $\vartheta' = 180^\circ$ bildet das quadratische Glied schon ca. $1/4$ des linearen.

44. Die Beobachtungen von 1877 dienten zur Prüfung der L. Boltzmann'schen Gesetze. ϑ' war stets $= 180^\circ$ ($x_{\max}^{(4)} = 1/1700$); T wurde variirt und erhielt die Werthe 10, 5, 2, 1, $2/3$, $1/3$, $1/6$, $1/12$. F. Kohlrausch berechnete aus den Messungen zu jedem T die Werthe $\vartheta_{0,4}$, $\vartheta_{4,0}$, $\vartheta_{25,0}$ für $13,0^\circ \text{ C.}$ — Wegen der Grösse von ϑ' haben wir nach dem Ergebniss der Beobachtungen von 1876 bedeutende Abweichungen von unserer Theorie zu erwarten. Das bestätigt sich. F. Kohlrausch selbst zeigte, dass seine Beobachtungen mit den L. Boltzmann'schen Gesetzen, die ja einen Theil unserer Theorie bilden, nicht zusammenstimmen. — Bemerkenswerth ist die charakteristische Art der Abweichungen. Nach unserer Theorie sollte

$$\vartheta_T = \vartheta' \{ \bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T + T) \} + S_1 + S_2$$

sein; die Correctionen S_1 und S_2 können vernachlässigt werden; es genügt

$$\vartheta' \{ \bar{\psi}(\eta) - \bar{\psi}(y) \} = G(y^\gamma - \eta^\gamma)$$

zu setzen. Bestimmt man die Constanten G und γ so, dass die Reihe $T = 10'$ für kleinere Beobachtungszeiten so gut es

geht dargestellt wird, so erscheinen alle übrigen beobachteten ϑ_T zu gross, und zwar sind die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung bei den Reihen für $T = 5'$, $T = 2'$, $T = 1'$ nahezu gleich gross. Durch eine geringe Modification von G und γ lässt sich erreichen, dass dieses Gesetz auch die Reihe $T = 10'$ umfasst. Ich setzte zu dem Zweck

$$G = 40; \quad \gamma = +0,3.$$

Die Differenzen Beobachtung — Rechnung sind in der folgenden Tabelle angegeben.

T	$T = 10'$		$5'$		$2'$		$1'$	
	ϑ_T	Δ	ϑ_T	Δ	ϑ_T	Δ	ϑ_T	Δ
0,4	64,1	13,7	49,9	13,9	33,3	11,7	22,8	9,0
4,0	36,6	9,0	25,5	8,8	15,7	7,9	9,6	5,4
25,0	17,8	6,6	11,7	5,8	7,7	5,3	4,9	3,7

T	$T = \frac{2}{3}'$		$\frac{1}{3}'$		$\frac{1}{6}'$		$\frac{1}{12}'$	
	ϑ_T	Δ	ϑ_T	Δ	ϑ_T	Δ	ϑ_T	Δ
0,4	17,9	7,5	12,9	6,9	7,9	4,6	5,1	3,3
4,0	7,8	5,0	5,9	4,4	3,4	2,7	2,3	1,9
25,0	4,5	3,7	3,6	3,2	2,0	1,8	1,1	1,0

Man erkennt, dass die F. Kohlrausch'schen Beobachtungen sich so verhalten, als ob über die durch unsere Formeln bestimmte Nachwirkung eine zweite sich lagert, welche für grössere T nahezu constant ist und für kleinere T mit T gleichzeitig abnimmt.

45. Das wesentliche Resultat unserer Discussion der F. Kohlrausch'schen Beobachtungen an Silber lässt sich dahin formuliren, dass sie im Gegensatz zu den unter I und II besprochenen Beobachtungen die Grenzen der Leistungsfähigkeit unserer Theorie zeigen. Die Theorie wird auf sehr kleine Deformationen verwiesen, für grössere versagt sie. Auf die Frage nach der Ursache hierfür will ich an dieser Stelle nicht näher eingehen.

Königsberg i. Pr., Math.-physikal. Institut, Juli 1893.

10. *Nochmals die galvanische Ausmessung langer Drahtspulen; von Adolf Heydweiller.*

1. Hrn. Himstedt's Kritik¹⁾ der früher angegebenen Methode, die Dimensionen langer Drahtspulen galvanisch auszuwerthen²⁾, gibt mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung. Hr. Himstedt kommt zu dem Schluss, dass die Methode nicht sehr geeignet sei, einen etwaigen Unterschied zwischen geometrischer und galvanischer Ausmessung der Länge mit Sicherheit festzustellen. Ich will im Folgenden zeigen, dass bei geeigneter Anordnung die Methode eine durchaus befriedigende und ausreichende Genauigkeit zu erreichen gestattet.

Zu diesem Behufe habe ich aus den früher mitgetheilten Formeln für die Länge l und den Radius r des Solenoids die nachstehenden Fehlergleichungen abgeleitet.

a) Für die erste Hauptlage ist:

$$\begin{aligned} \frac{dl}{l} &= \frac{(e'^2 - l^2)(e^2 - l^2)}{2l^2(e'^2 - e^2)} \left[\frac{x_1 x_2}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) - \frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) \right] \\ &+ \frac{(3e^2 + l^2)(e'^2 - l^2)}{4l^2(e'^2 - e^2)} \frac{de}{e} - \frac{(3e'^2 + l^2)(e^2 - l^2)}{4l^2(e'^2 - e^2)} \frac{de'}{e'}, \\ \frac{dr}{r} &= \frac{e'^2 - l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) - \frac{e^2 - l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1 x_2}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) \\ &+ \frac{3e'^2 + l^2}{2(e'^2 - e^2)} \frac{de'}{e'} - \frac{3e^2 + l^2}{2(e'^2 - e^2)} \frac{de}{e} - \frac{1}{2} \frac{dR}{R}. \end{aligned}$$

b) Für die zweite Hauptlage ist:

$$\begin{aligned} \frac{dl}{l} &= \frac{2(e^2 + l^2)(e'^2 + l^2)}{3l^2(e'^2 - e^2)} \left[\frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) - \frac{x_1 x_2}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) \right] \\ &+ \frac{e'^2(e^2 + l^2)}{l^2(e'^2 - e^2)} \frac{de'}{e'} - \frac{e^2(e'^2 + l^2)}{l^2(e'^2 - e^2)} \frac{de}{e}, \\ \frac{dr}{r} &= \frac{e'^2 + l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) - \frac{e^2 + l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1 x_2}{x_1'^2 - x_2'^2} \left(\frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) \\ &+ \frac{3}{2} \frac{e'^2}{e'^2 - e^2} \frac{de'}{e'} - \frac{3}{2} \frac{e^2}{e'^2 - e^2} \frac{de}{e} - \frac{1}{2} \frac{dR}{R}. \end{aligned}$$

1) Himstedt, Wied. Ann. 49. p. 588. 1893.

2) Heydweiller, Wied. Ann. 41. p. 876. 1890.

Hierin bezeichnen: e den doppelten Abstand zwischen den Mitten von Spule und Tangentenbussole;

x_1 und x_2 die Scalenausschläge bei gleicher und entgegengesetzter Wirkung von Spule und Tangentenbussole auf die Nadel der letzteren;

R den Halbmesser der Bussole.

Die gestrichenen Buchstaben beziehen sich auf einen zweiten grösseren Abstand e' .

Im allgemeinen werden sich e und e' mit grösserer relativer Genauigkeit bestimmen lassen, als die x , und man hat daher die Anordnung so zu wählen, dass der Einfluss von Fehlern in den letzteren auf das Resultat der Messung möglichst klein wird.

2. Es empfiehlt sich, den einen Abstand e' so zu wählen, dass die Wirkungen von Spule und Bussole auf die Magnetnadel der letzteren sehr nahe gleich sind. Dann wird x_2' sehr klein und lässt sich mit grosser Genauigkeit bestimmen, da es von Stromschwankungen nicht merklich beeinflusst wird; und Fehler in x_1' haben keinen in Betracht kommenden Einfluss auf die Messung von l und r . Den zweiten Abstand e wählt man dann am besten so, dass der Factor von $(dx_1/x_1) - (dx_2/x_2)$ in der Fehlergleichung für l ein Minimum wird.

Diese beiden Bedingungen ergeben für e und e' folgende Bestimmungsgleichungen, worin N die Windungszahl der Spule, a) für die erste Hauptlage:

$$\frac{4e'^2 - l^2}{e'} = 8NRr^2,$$

und annähernd

$$e^2 = \frac{1}{8} \{ e'^2 + l^2 + \sqrt{(e'^2 + l^2)^2 + 12e'^2 l^2} \};$$

b) für die zweite Hauptlage:

$$e'^2 = \sqrt[3]{16N^2R^2r^4} - l^2,$$

und annähernd

$$e^2 = \frac{1}{8} (e'^2 - 2l^2).$$

3. Noch günstiger ist es, zur Bestimmung von l die beiden Beobachtungen aus erster und zweiter Hauptlage zu combiniren, für welche x_2 verschwindet. Es mögen in diesem Falle die ungestrichenen Buchstaben sich auf die erste, die

gestrichenen sich auf die zweite Hauptlage beziehen, so erhält man zur Bestimmung von l die Gleichung:

$$\frac{e(e'^2 + l^2)^{3/2}}{(e^2 - l^2)^2} = \frac{p(1 + \vartheta)}{2p'(1 - \Theta)}.$$

Wegen der Bedeutung von p , p' , ϑ und Θ sei auf die frühere Abhandlung¹⁾ verwiesen.

Leichter und einfacher als l berechnet man aus derselben den kleinen Unterschied zwischen galvanischer und geometrischer Ausmessung: $\lambda = l - l_0$; bei Vernachlässigung von λ^2 gegen $e^2 - l_0^2$ und $e'^2 + l_0^2$ ergibt sich:

$$\lambda = \frac{(e^2 - l_0^2)\{p^2(1 + 2\vartheta)(e^2 - l_0^2)^4 - 4p'^2(1 - 2\Theta)e^2(e'^2 + l_0^2)^2\}}{8p^2(1 - 2\Theta)l_0e^2(e'^2 + l_0^2)^2(3e^2 + 4e'^2 + l_0^2)}.$$

Ferner hat man die Fehlergleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dl}{l} &= \frac{2(e^2 - l^2)(e'^2 + l^2)}{l^2(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \left[\frac{dx_2'}{x_1'} - \frac{dx_2}{x_1} \right] \\ &+ \frac{(3e^2 + l^2)(e'^2 + l^2)}{l^2(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \frac{de}{e} - \frac{3e'^2(e^2 - l^2)}{l^2(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \frac{de'}{e'} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{dr}{r} &= -\frac{3e^2 - l^2}{3e^2 + 4e'^2 + l^2} \frac{dx_2}{x_1} + \frac{4(e'^2 + l^2)}{3e^2 + 4e'^2 + l^2} \frac{dx_2'}{x_1'} \\ &+ \frac{3}{2} \frac{(e^2 - l^2)}{(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \frac{de}{e} + \frac{6e'^2}{3e^2 + 4e'^2 + l^2} \frac{de'}{e'}. \end{aligned}$$

Fehler in x_1 und x_1' beeinflussen die Messungen nicht in merklicher Weise.

4. Meine im Jahre 1884 ausgeführten Messungen hatten zunächst nur den Zweck, unter Zugrundelegung der geometrisch bestimmten Länge den für den Halbmesser erhaltenen Werth zu prüfen. Es ergab sich dabei auffallenderweise, dass die bei kleineren Abständen e erhaltenen Werthe von r stets etwas grösser waren, als die bei grösseren Abständen gefundenen, ohne dass es mir trotz wiederholter Controllen gelang, eine Ursache dafür zu entdecken.

Erst später, als mir die Gelegenheit zur Wiederholung der Messungen fehlte, kam ich dann auf den Gedanken, auch

1) Heydweiller, Wied. Ann. 41. p. 879—881. 1890.

für die Länge einen Werth aus jenen galvanischen Messungen abzuleiten, obwohl dieselben nicht unter den hierfür günstigsten Bedingungen angestellt waren.

Ich beabsichtige damit, die Frage nach einem Unterschied zwischen galvanischer und geometrischer Ausmessung mehr anzuregen, als zu entscheiden, und ich bin Hrn. Himstedt sehr dankbar dafür, dass er dieser Anregung gefolgt ist.

Berechne ich mittels der oben angegebenen Fehlergleichungen den mittleren Fehler meiner Bestimmungen von l und r , so ergibt sich, wenn ich mit Hrn. Himstedt die Beobachtungsfehler $d x_1 = d x_2 = d x_1' = d x_2' = 0,1$ p. und $d e = d e' = 0,01$ cm setze, der mittlere Fehler der Einzelbestimmung von $l = 0,38$ Proc., der von $r = 0,098$ Proc., während dieselben sich unter Zuhülfenahme sämmtlicher 16 Combinationen aus meinen Beobachtungen berechnen¹⁾ zu 0,23 Proc., bez. 0,05 Proc., ein Beweis, dass die Beobachtungsfehler vorstehend erheblich überschätzt sind.

Hätte ich meine Abstände e und e' der in Abschnitt 2 erwähnten günstigeren Anordnung angepasst, so hätte ich für l und r die Fehlergleichungen erhalten:

Erste Hauptlage:

$$\frac{dl}{l} = 4,5 \left(\frac{d x_1}{x_1} - \frac{d x_2}{x_2} \right) + 4,0 \frac{d x_2'}{x_1'} + 7,6 \frac{d e}{e} - 6,6 \frac{d e'}{e'}$$

$$\frac{dr}{r} = 0,67 \left(\frac{d x_2}{x_2} - \frac{d x_1}{x_1} \right) - 1,6 \frac{d x_2'}{x_1'} - 0,7 \frac{d e}{e} + 1,6 \frac{d e'}{e'} - 0,5 \frac{d R}{R}.$$

Zweite Hauptlage.

$$\frac{dl}{l} = 3,5 \left(\frac{d x_2}{x_2} - \frac{d x_1}{x_1} \right) - 2,8 \frac{d x_2'}{x_1'} - 2,7 \frac{d e}{e} + 3,7 \frac{d e'}{e'}$$

$$\frac{dr}{r} = 0,63 \left(\frac{d x_2}{x_2} - \frac{d x_1}{x_1} \right) - 1,52 \frac{d x_2'}{x_1'} - 0,50 \frac{d e}{e} + 2,0 \frac{d e'}{e'} - 0,5 \frac{d R}{R}.$$

was bei Benutzung gleicher Stromstärken und Scalenabstände, wie bei meinen Messungen, und wenn man unter Berück-

1) Hrn. Himstedt's Berechnungen meiner Beobachtungen sind nicht genau. Die Uebereinstimmung der Einzelwerthe ist etwas besser, als er angibt, und die früher mitgetheilten Werthe der Mittel und ihrer mittleren Fehler werden durch Berücksichtigung der weiteren Combinationen gar nicht beeinflusst.

sichtigung des Umstandes, dass sich die kleinen Grössen x_2' mit erheblich grösserer Genauigkeit bestimmen lassen, als x_1 und x_2 , $dx_2' = 0,05$ p., dagegen wie vorher $dx_1 = dx_2 = 0,1$ p., $de = de' = 0,01$ cm setzt, die mittleren Fehler der Einzelbestimmungen ergibt:

Erste Hauptlage: Für l 0,15 Proc., für r 0,03 Proc.

Zweite Hauptlage: Für l 0,11 „ für r 0,03 „

Für die Combination von erster und zweiter Hauptlage endlich würden sich die Fehlergleichungen ergeben:

$$\frac{dl}{l} = 3,1 \left(\frac{dx_2'}{x_1'} - \frac{dx_2}{x_1} \right) + 5,1 \frac{de}{e} - 4,1 \frac{de'}{e'},$$

$$\frac{dr}{r} = 0,58 \frac{dx_2}{x_1} - 0,41 \frac{dx_2'}{x_1'} + 0,82 \frac{de}{e} - 0,60 \frac{de'}{e'} - 0,5 \frac{dR}{R},$$

und bei Annahme der gleichen Beobachtungsfehler, wie vorher die mittleren Fehler der Einzelbestimmung von l 0,07 Proc., von r 0,01 Proc.

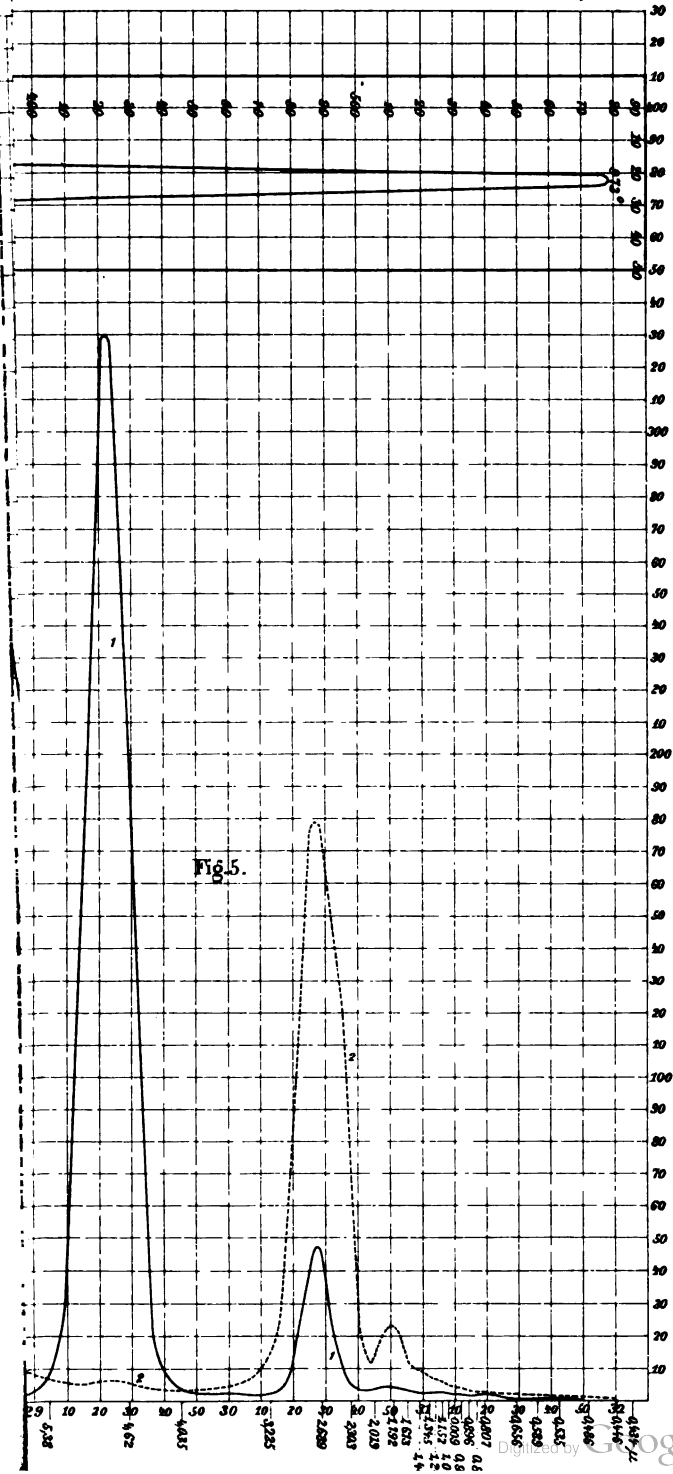
Berücksichtigt man, dass die x als Mittelwerthe einer Reihe von Einzelablesungen bei wiederholtem Stromwenden sich ergeben, und die angenommenen Beobachtungsfehler daher noch sehr reichlich geschätzt sind, dass man ferner durch die ganz unbedenkliche Erhöhung der Stromstärke den Einfluss der Beobachtungsfehler noch herabsetzen kann, so wird man zugeben, dass bei öfterer Wiederholung der Messungen auch in der Bestimmung von l eine Genauigkeit von einigen Zehntausendsteln erreichbar ist. Dass man r ohne Schwierigkeit auf 0,01 Proc. genau bestimmen kann, geht schon aus Hrn. Himstedt's Messungen hervor.

5. Zum Schluss will ich noch bemerken, dass die Methode ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Spuren von Magnetismus in der Spule und ihrer Fassung abgibt. Es ist nicht unmöglich, dass die von mir gefundene, die Beobachtungsfehler erheblich übertreffende Abweichung zwischen geometrischer und galvanischer Ausmessung zum Theil auf derartige Einflüsse zurückzuführen ist. Die Spulenfassung besteht aus Marmor; nun ist reiner, weisser Marmor diamagnetisch, der hier verwendete ist aber etwas fleckig, und Hr. Roiti fand ihn bei Untersuchung mit der Inductionswaage stellenweise

schwach magnetisch, was wahrscheinlich von eisenhaltigen Einschlüssen herrührt. Dieser schwache Magnetismus, der die Ohmbestimmung nicht erheblich beeinflussen konnte, kann bei den vorliegenden Messungen sich wohl bemerkbar gemacht haben. Um das sicher nachzuweisen, bedürfte es aber einer genaueren Kenntniss der Lage und Vertheilung der magnetischen Einschlüsse.

Im Uebrigen stimme ich mit Hrn. Himstedt darin überein, dass ein Unterschied zwischen geometrischer und galvanischer Ausmessung unmagnetischer Solenoide durch seine Messungen sehr unwahrscheinlich gemacht ist.

Strassburg, August 1893.



1.

2.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

9.

10.

11.

12.

13.

14.

O. Krigar-Menzel und A. Raps.

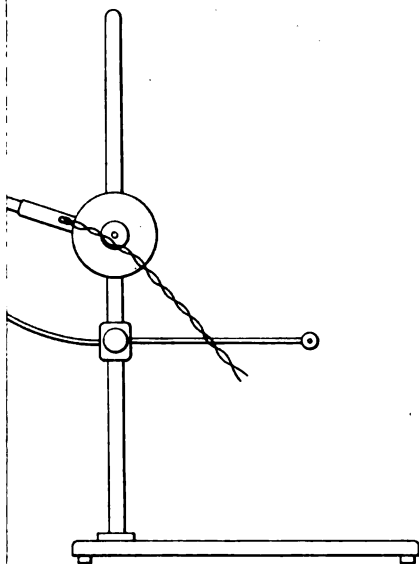
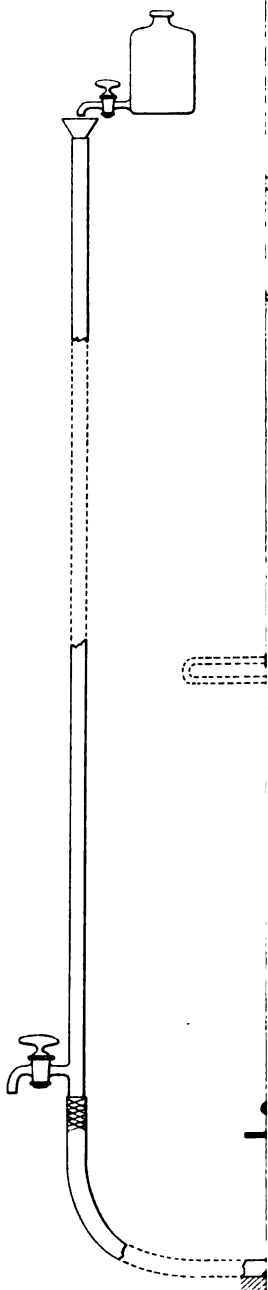


Fig. 1.

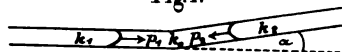


Fig. 6.

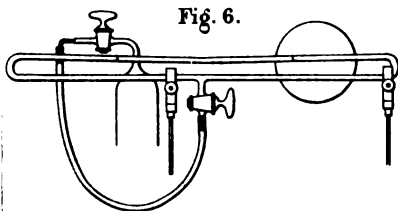
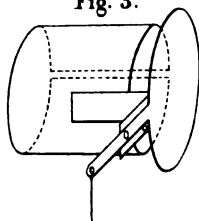


Fig. 3.



Lith. Anst. v. C. K. Ernst, Leipzig

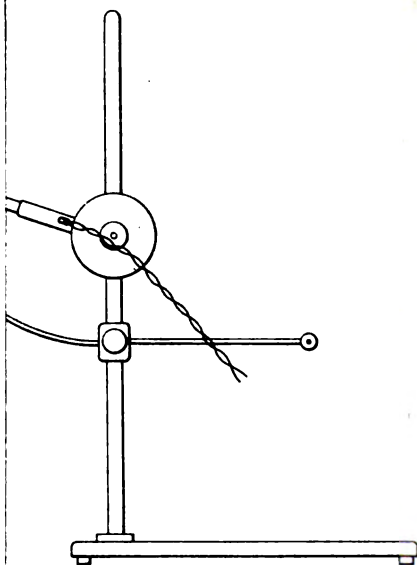
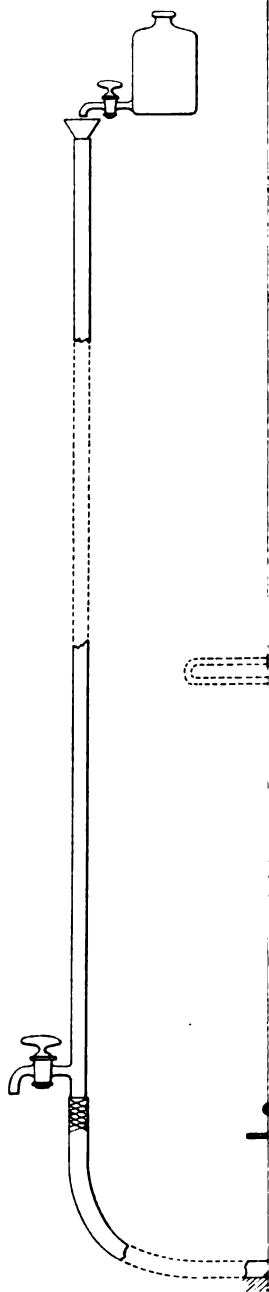


Fig. 1.

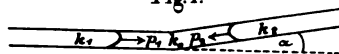


Fig. 6.

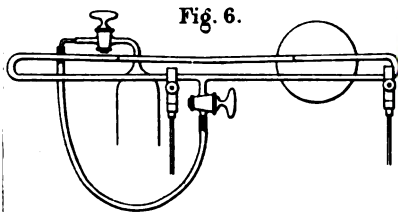
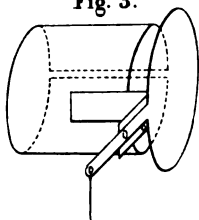


Fig. 3.



Lith. Anst. v. C. Kist, Leipzig

Unentbehrliches

Prachtwerk für jeden Gebildeten

um billigen Preis:

Denkmäler der Kunst.

Zur Uebersicht
ihres Entwicklungsganges von den
ersten künstlerischen Versuchen bis zu
den Standpunkten der Gegenwart.

Bearbeitet von

Prof. Dr. W. Lübke

und

Prof. Dr. G. von Lühow.

Mit ca. 2400 Darstellungen.

Siebente Auflage.

Klassiker-Ausgabe.

203 Tafeln in Lithographie, darunter 7 in
Farbendruck.

36 Lieferungen à M. 1.—.

Pracht-Ausgabe.

185 Tafeln in Stahlstich, 7 in Farbendruck
und 11 in Photolithographie.

36 Lieferungen à M. 2.—.

Früherer Preis M. 160.—.

Die „Denkmäler der Kunst“ bieten bei tabelloser, hocheleganter Ausstattung
das Wichtigste und Schönste, was im Bereiche der Kunst geschaffen wurde. Es
ist durch dieselben Jedermann Gelegenheit geboten,

um einen ganz unerhört billigen Preis
in den Besitz eines wahrhaften Kunstschatzes zu gelangen.

Verlag von Paul Neff in Stuttgart.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Präzisions-Wagen
& Gerichte, für alle
Zwecke verfertigen
J. & S. Bosch,
Mechanik- & Optik.
Strassburg
Illustr. Feinstliste



Verlag von Johann Ambrosius Barth
in Leipzig.

Vor Kurzem erschien:

HEYDWEILLER, A. D., Hilfs-
buch für die Ausführung elektri-
scher Messungen. 262 S. gr. 8°.
mit 58 Fig. 1892. geh. M. 6.—
geb. M. 7.—

Nachdem jetzt durch gründliche Be-
stimmung der absoluten Einheiten fester Bo-
den geschaffen ist, war die Herausgabe eines
Buches, in welchem die zahlreichen, in den
letzten Jahrzehnten ersonnenen und sorgfältig
ausgebildeten elektrischen Messmethoden in
geordneter Zusammenstellung vorgeführt und
erläutert werden, ein Bedürfnis, sowohl für
wissenschaftliche Studien als auch für tech-
nische Ausarbeitungen.

Astatische Spiegelgalvanometer,

modificirt von

Dr. H. E. J. G. du Bois und Dr. H. Rubens.

Quarzfäden für Galvanometer und Fadenkreuze,
Messinstrumente, Rheostaten, Funkeninductoren,
Vorschaltwiderstände, physikalische Apparate,
Elemente und Tauchbatterieen.

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

Lichtelektrische Apparate

nach Elster u. Geitel. *Amalgam-Apparate* (Wied. Ann. 42, p. 564, Fig. 1) und *Kaliumzellen* (Wied. Ann. 43, p. 225) sowie dazu passende Säulen und Elektroskope liefert

Louis Müller-Unkel,

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Verlag von **FERDINAND ENKE** in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Spraul, ^{Dr.}Ph., Anleitung z. maassanalytischen

Arbeiten im Fabrik-Laboratorium. Mit 26 Holzschn. 8. geh. 1 M 60 *fr.*

Verlag von **Quandt & Händel** in Leipzig.

In neuer Auflage ist soeben erschienen:

Lehrbuch der Physik,

einschliesslich der Physik des Himmels, der Luft und der Erde. Gemäss der neueren Anschauung und mit den neuesten Fortschritten. Für Gymnasien, Realschulen und andere höhere Lehranstalten. Von Professor Dr. **Paul Reis**. Achte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 442 Textfiguren und 850 Aufgaben nebst Lösungen. gr. 8°. VIII, 912 S. Preis 9 M

Hierzu zwei Beilagen: von **H. Bechhold**, Frankfurt am Main und **Johann Ambrosius Barth** (Arthur Meiner) in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1893.

№ 12.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND 50. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT SECHSUNDACHTZIGSTEN BANDES
VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1893.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

I n h a l t.

	Seite
1. W. Hallwachs. Ueber eine Differentialmethode mit streifen- der Incidenz zur Bestimmung der Unterschiede der Licht- brechungsverhältnisse von Flüssigkeiten	577
2. P. Glan. Ueber die Aenderung der Intensität des parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes durch Reflexion an Glas . . .	590
3. P. Drude. Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen	595
4. J. R. Rydberg. Beiträge zur Kenntniss der Linienspectren .	625
5. W. König. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen . .	639
6. L. Austin. Experimentaluntersuchungen über die elastische Längs- und Torsionsnachwirkung in Metallen	659
7. H. Lüdtke. Ueber die Eigenschaften verschiedener Silber- modifikationen	678
8. A. Gockel. Ueber Thermoketten aus Electrolyten und un- polarisirbaren Electroden	696
9. O. Grotrian. Der Magnetismus eiserner Hohl- und Volleylinder	705
10. G. Udny Yule. Ueber den Durchgang electrischer Wellen durch Electrolytenschichten	742
11. F. Himstedt. Ueber einige Abänderungen am Thomson'schen Quadrantelectrometer	752
12. J. W. Giltay. Ein geaichtetes Electrodynamometer, insbesondere für electrotherapeutische Zwecke	756
13. L. Graetz. Eine neue Methode zur Messung von Selbstpoten- tialen und Inductionscoefficienten	766
14. D. A. Goldhammer. Nochmals über die electrische Theorie magnetooptischer Erscheinungen	772
Namenregister	773

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

- 1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten;
- 2) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
- 3) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
- 4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten Sonderabdrücke gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Anderweiteriger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 50.



1. *Ueber eine Differentialmethode mit streifender Incidenz zur Bestimmung der Unterschiede der Lichtbrechungsverhältnisse von Flüssigkeiten; von Wilhelm Hallwachs.*

Zur Bestimmung der Brechungsdifferenzen von Lösungen und deren Lösungsmittel liefert bis zu recht erheblichen Verdünnungen der Interferentialrefractor, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, eine brauchbare Methode. Seiner Anwendbarkeit ist bei grösser werdenden Concentrationen dadurch eine Grenze gesetzt, dass entweder die Zahl der am Fadenkreuz vorüberziehenden Interferenzstreifen unbequem gross, oder die Dicke der Flüssigkeitströge zu gering wird. Letztere lässt sich dann nicht genau genug messen, auch üben Abweichungen der Flüssigkeitsschicht vom Planparallelismus sowie Temperatureinflüsse zu starke Wirkung aus.

Für stärkere Lösungen ist daher eine andere Methode anzuwenden. Bisher wurde dazu meist die Prismenmethode mit Minimalablenkung benutzt, und selbst da gewöhnlich nicht differential gestaltet, wo man die Berechnung des Brechungsvermögens im Auge hatte, in dessen Formel die Brechungsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel direct eingeht, wie aus der weiter unten (p. 586) etwas ausgearbeiteten Formel erhellt. Diese Methode liefert indess erst für Concentrationen von erheblicher Stärke etwas grössere Ablenkungen; für diejenigen Verdünnungen, welche sich unmittelbar an die mit dem Interferentialrefractor zu erreichenden anschliessen, bleiben dieselben sehr klein.

1) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1892. p. 302; Wied. Ann. 47. p. 380. 1892.

Diesen Mangel zu beseitigen, ist der Zweck der im Folgenden beschriebenen Methode, welche Brechungs-differenzen von Flüssigkeiten einerseits bis in das mit dem Interferential-refractor zu erreichende Gebiet hinein zu bestimmen gestattet, andererseits auch bis zu sehr erheblichen Werthen dieser Differenzen anwendbar bleibt. Dieselbe liefert z. B. für einen Unterschied der Brechungsexponenten von 0,001; 0,005 bez. 0,1 etwa 6° ; 13° bez. 63° Ablenkung, während die Prismenmethode in differentialer Anordnung, bei den gewöhnlich angewendeten Prismen von 60° brechendem Winkel, für die gleichen Fälle nur $0,15^\circ$ bez. $0,8^\circ$ und 16° Ablenkung gibt.

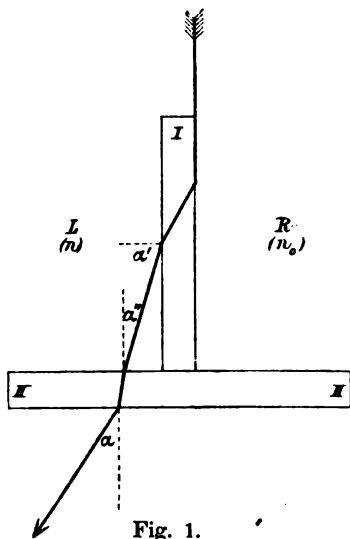


Fig. 1.

Princip der Methode.

In dem einen Winkelraum zweier senkrecht aufeinander stehender Planparallelplatten (Fig. 1) aus Glas, z. B. dem zur Rechten *R*, befinde sich das Lösungsmittel, in dem andern *L* die Lösung. Treffen normal zur Platte II verlaufende Lichtstrahlen streifend auf die Platte I auf, so gelangen sie nach dem Durchgang durch Platte I unter einem 90° nicht erreichenden

Austrittswinkel in die links befindliche Lösung. Sie gehen dann nach Platte II, durchsetzen diese und treten unter einem Winkel α gegen die Normale in die Luft aus. Strahlen, welche auf Platte I etwas geneigt auftreffen, verlassen Platte II unter einem α überschreitenden Winkel. Ein auf parallele Strahlen eingestelltes Auge, welches gegen die Platte II von aussen sieht, erblickt daher in der Richtung α eine scharfe Grenze zwischen hell und dunkel.

Nach Vertauschen der beiden Flüssigkeiten findet eine Ablenkung nach der entgegengesetzten Seite statt. Aus der mit Hülfe eines Spectrometers vorzunehmenden Bestimmung von 2α lässt sich die Differenz des Lichtbrechungsverhältnisses

der Lösung und des Lösungsmittels, wenn der Brechungsexponent des letzteren bekannt ist, in einfacher Weise finden. Die Temperatur der beiden Flüssigkeiten gleicht sich bei diesem Verfahren sehr rasch und sehr vollständig aus, sodass die von Temperaturdifferenzen herrührenden Fehler keine merkbaren Beträge erreichen. Kleine Abweichungen der Platten aus der gegenseitigen Normalstellung üben auf die Summe der unter Vertauschung der Flüssigkeiten nach rechts und links beobachteten Ablenkungen keinen Einfluss aus, wie unten näher erläutert werden wird.

Um die Abhängigkeit der Ablenkung von den Brechungsexponenten zu erhalten, bezeichnen wir mit

- n_0 den Brechungsexponenten des Lösungsmittels,
- n den Brechungsexponenten der Lösung,
- α' den Austrittswinkel aus der Platte I in die Lösung,
- α'' den Einfallswinkel an Platte II,
- α , wie seither schon, den Ablenkungswinkel.

Dann ist

$$n_0 = n \sin \alpha' = n \cos \alpha'' = n \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \alpha}{n^2}},$$

woraus sich ergibt:

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0}.$$

Für n im Nenner der rechten Seite ist ein Näherungswert meist bekannt. Indem man mit Hilfe desselben $n - n_0$ berechnet, lässt sich ein genauerer Wert für $n + n_0$ finden und damit $n - n_0$ corrigieren. Für verdünnte wässrige Lösungen liegt z. B. $n + n_0$ nahe bei $8/3$. Eine kleine für ein bestimmtes Lösungsmittel, d. h. bestimmtes n_0 aufgestellte Tabelle, welche für eine Reihe angenommener Werte von $n - n_0$ die zugehörigen Werte von α enthält, lässt zu der erhaltenen Ablenkung leicht einen so nahe richtigen Näherungswert für $n + n_0$ entnehmen, dass nur eine kleine nachträgliche Correction erforderlich ist.

Ausführung der Methode.

Zur Ausführung von Versuchen nach der angegebenen Methode diene ein Glastrog von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Grundfläche und

3 cm Höhe, von dessen Seitenwänden eine (II in Fig. 2) aus Planglas, die anderen aus gutem Spiegelglas bestanden. Eine auf der Mitte der Planplatte senkrecht stehende Planplatte (I), theilte den Trog in zwei Hälften.

Zur Herstellung des Troges erhielten zunächst alle erforderlichen, vorher an den Rändern sorgfältig abgeschliffenen Glasplatten im Luftbad eine Temperatur von etwa 100° . Die Grundplatte kam dann auf eine ebenfalls gut vorgewärmte dicke Glasplatte zu liegen, danach wurden zuerst die beiden Planplatten, darauf die übrigen Platten mit einem Kittstängelchen geeignet bestrichen und auf die Grundplatte aufgesetzt. Der zwischen den beiden Planplatten erforderliche

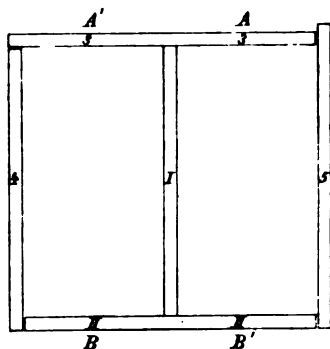


Fig. 2.

rechte Winkel gelang leicht bis auf 1' genau, indem ein vorhandenes, rechtwinkeliges Glasprisma an die Platten geeignet angedrückt wurde. Die Lösungen, welche der Messung unterworfen werden sollten, gestatteten die Benutzung von Wachs- und Kolophoniumkitt.

Die Kittfugen der Scheidewand I an der Stirn- und der Hinterwand (II und 3) des Troges erforderten gut verputzte Ränder.

Diese liessen sich mit Hülfe eines anfangs in Chloroform getauchten, zugespitzten Hölzchens leicht erzielen.

Zur Abblendung störenden Lichtes erhielten verschiedene Theile des Troges auf der Aussenseite schwarzen Anstrich, und zwar die Seitenwände 4 und 5 ihrer ganzen Ausdehnung nach, die Stirn- und Hinterwand erstens gegenüber der Kittfläche von Platte I auf einem schmalen, verticalen Streifen von etwas geringerer Breite wie diese Fläche, zweitens auf einem schmalen, horizontalen Streifen am oberen Rande, um die Menisken zu verdecken. Ferner wurde, je nachdem das Lösungsmittel sich in der rechten oder linken Troghälfte befand, während der Beobachtung die Theile A' und B' oder die Theile A und B der Hinter- und Stirnwand durch leichte, geschwärzte Platinbleche verdeckt.

Auf dem Tische eines Spectrometers hielten zwei geeignet angeschraubte Messingschienen den Trog in unveränderlicher Lage fest, sodass das Ein- und Umfüllen der Flüssigkeiten, das Umrühren derselben, sowie das Abnehmen und Auflegen des Glasdeckels keine Aenderung in der Lage des Troges verursachten. Auch gestattete diese Vorrichtung den letzteren, wenn er einmal vom Platze hatte entfernt werden müssen, ohne weitere Mühe in der ursprünglichen Orientierung wieder aufzustellen.

Als Lichtquelle diente eine etwa 1 m vom Trog aufgestellte Natriumflamme mit vorgestellter Linse. Bei der Beobachtung stärker verdünnter Lösungen musste dieselbe mit Bromnatrium gespeist werden: wegen der Abnahme der Lichtintensität im Randgebiete mit der Abnahme von $n - n_0$ erscheint sonst die Grenze nicht scharf genug.

Ein zwischen Lichtquelle und Trog geeignet eingeschobener Pappschirm mit 1 cm breitem Spalt schützte das am Fernrohr beobachtende Auge vor den directen Strahlen der Flamme. Während der Einstellung wurde der Beobachtungsraum ziemlich dunkel gehalten und die Mikroskope des Spectrometers bei der Ablesung durch kleine Glühlämpchen beleuchtet.

Die der Messung zu unterwerfenden Flüssigkeiten standen schon einige Zeit vor der Einfüllung in den Trog in kleinen Bechergläschen auf dem Spectrometertisch. Zweimaliges Vollfüllen der Trogabteilungen mit denselben und wieder Entleeren mit Hülfe einer Schlauchpipette entfernte die Reste früherer Füllungen. Nach dem Einfüllen waren nur etwa 5 Minuten für den Temperatenausgleich erforderlich, wie die öfters angestellte thermometrische Controlle ergab. Gegen Ende dieser Zeit wurde der sonst aufliegende Glasdeckel einen Moment entfernt und mit einem Glasstäbchen oder Federchen umgerührt.

Genauere Theorie.

Es ist noch erforderlich, den Einfluss der Keilförmigkeit der die Scheidewand bildenden Planplatte zu untersuchen, sowie den Nachweis zu liefern, dass mit Hülfe zweiseitiger Beobachtung die Fehler, welche aus nicht genau normaler Stellung der Planplatten entstehen, eliminirt werden können.

Es mögen bezeichnen (vgl. Fig. 3):

δ den Keilwinkel der Scheidewand;

ϵ_1 und ϵ_2 den Ueberschuss der beiden Winkel zwischen Scheidewand und Stirnplatte über 90° ;

N das Brechungsverhältniss der Scheidewand;

β den Brechungswinkel des in die Scheidewand streifend eintretenden Strahles;

α_1 oder α_2 die Ablenkungswinkel der austretenden Randstrahlen gegen die Normale der Stirnplatte, je nachdem das Lösungsmittel R oder L füllt;

$n, n_0, \alpha', \alpha''$ die oben p. 579 angegebenen Grössen.

Dann ist:

$$(1) \quad n_0 = N \sin \beta$$

$$(2) \quad n \sin \alpha' = N \sin (\beta - \delta)$$

$$(3) \quad \alpha' + \alpha'' = 90 + \epsilon_1$$

$$(4) \quad n \sin \alpha'' = \sin \alpha_1$$

$$(5) \quad \epsilon_1 + \epsilon_2 + \delta = 0.$$

Aus (1) und (2) folgt durch Elimination von β

$$(6) \quad n \sin \alpha' = n_0 - \delta \sqrt{N^2 - n_0^2} = n_0 - N' \delta,$$

wenn wir für die Wurzelgrösse N' als Abkürzung einführen.

Weiter ergibt sich aus (3) und (4) durch Elimination von α''

$$\sin \alpha_1 = n \left[\left(1 - \frac{\epsilon_1^2}{1.2} \right) \cos \alpha' + \epsilon_1 \sin \alpha' \right]$$

und, wenn wir aus (6) die Werthe von $\sin \alpha'$ und $\cos \alpha'$ entnehmen:

$$(7a) \quad \sin \alpha_1 = \left(1 - \frac{\epsilon_1^2}{1.2} \right) \sqrt{n^2 - (n_0 - N' \delta)^2} + \epsilon_1 (n_0 - N' \delta).$$

Entsprechend erhalten wir für die Ablenkung nach rechts, wenn das Lösungsmittel sich in L , die Lösung in R befindet:

$$(7b) \quad \sin \alpha_2 = \left(1 - \frac{\epsilon_2^2}{1.2} \right) \sqrt{n^2 - (n_0 - N' \delta)^2} + \epsilon_2 (n_0 - N' \delta).$$

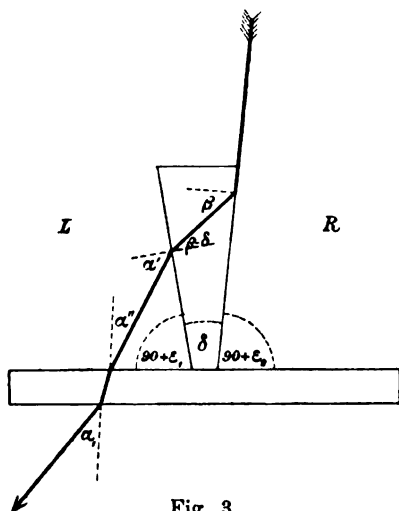


Fig. 3.

Indem wir die Summe der beiden Gleichungen (7) bilden, vernachlässigen wir erstens die beiden Glieder von der Ordnung δ^2 , nämlich das unter der Wurzel auftretende und das Glied $(\varepsilon_2 + \varepsilon_1) N' \delta$, vgl. Gleichung (5), welche zusammen selbst bei Werthen von δ von z. B. $15''$ erst die achte Decimale des Brechungsverhältnisses treffen; zweitens vernachlässigen wir in dem Factor $2 - \frac{1}{2}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ das zweite Glied, welches bei meinem Trog (ε etwa gleich $1'$) das Brechungsverhältniss im Maximum um zwei Einheiten der achten Decimale beeinflusste, also selbst für $\varepsilon = 5'$ die sechste Decimale noch nicht ändern würde. Mit diesen Vernachlässigungen erhalten wir:

$$\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2 - n_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 2 \sqrt{n^2 - n_0^2 + 2 n_0 N' \delta}.$$

Nach Einführung der halben Summe und Differenz der Winkel und Quadriren ergibt sich, wenn noch zur Abkürzung

$$\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} = \alpha; \quad \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} = \zeta$$

gesetzt, und das Glied

$$n_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \right)^2 = n_0^2 \frac{\delta^2}{4}$$

vernachlässigt wird:

$$(8) \quad n^2 - n_0^2 = \sin^2 \alpha \cos^2 \zeta - n_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \sin \alpha \cos \zeta - 2 n_0 N' \delta.$$

In dieser Gleichung können $\cos^2 \zeta$ und $\cos \zeta$ gleich 1 gesetzt werden. Denn durch Subtraction der beiden Gleichungen (7) erhält man

$$\zeta = - \frac{n_0}{\cos \alpha} \left(\varepsilon_2 + \frac{\delta}{2} \right),$$

sodass für einen Werth von ε_2 von selbst $5'$ der Werth der Brechungsdifferenz äussersten Falls erst um etwa eine Einheit der siebenten Decimale zu gross gefunden wird, wenn man die obige Vereinfachung vornimmt.

Als Schlussformel ergibt sich daher

$$(9) \quad n - n_0 = \frac{\sin^2 \alpha}{n + n_0} + \nu$$

$$\nu = - \delta \left[1 - \frac{3}{8} (n - n_0) \right] \left(N' - \frac{1}{2} \sin \alpha \right)$$

$$N' = \sqrt{N^2 - n_0^2}$$

Für die von mir benutzte Glassorte war $N = 1,534$, woraus $N' = 0,76$ gefunden wird. Der Keilwinkel der Planplatte wurde durch Reflexion an der Vorder- und Hinterfläche bei grossem Incidenzwinkel ($75-84^\circ$) bestimmt und zu $5,8''$ gefunden. Bei normaler Incidenz angestellte Controllversuche lieferten $5-6''$, dabei sind indess die beiden Bilder zu nahe nebeneinander, um eine gute Einstellung zu erlauben.

Die Rechnung nach Formel (9) wird am bequemsten in der Weise geführt, wie es p. 579 für die Näherungsformel angegeben ist.

Resultate einiger Bestimmungen.

Zur Prüfung der Methode gelangten vier Chlornatriumlösungen zur Messung, deren verdünnteste (1 Grammmolecul in 32 l Lösung) unter Anwendung der vorhandenen Mittel gerade an der Grenze der Bestimmbarkeit nach der jetzigen Methode lag. Die Ablenkung betrug dabei immerhin noch $3,5^\circ$. Indess waren die Ränder der vorhandenen Planplatten etwas ausgesprungen, sodass die Grenze nicht frei von einigem Nebenlicht blieb und daher, wegen der bei dieser Verdünnung geringen Lichtstärke im hellen Theil des Grenzgebietes, keine sehr scharfe Einstellung mehr erlaubte. Unter Benutzung von Planplatten mit fehlerfreien Rändern und bei Anwendung einer stärkeren Lichtquelle mag der Messbereich noch etwas weiter hinausgerückt werden. Mit der Methode des Minimums der Ablenkung würde sich für die erwähnte Lösung nur eine Doppelablenkung von $3'$ ergeben haben. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Verdünnungen v (Anzahl Liter Lösung, in welchen ein Grammmolecul enthalten ist) der NaCl-Lösungen mit den erhaltenen Doppelablenkungen, den Beobachtungstemperaturen und den daraus berechneten Werthen der Brechungsdifferenz zusammengestellt. Letztere wurden zum Vergleich mit den früher mittels des Interferentialrefractors gefundenen Werthen ¹⁾ auf die damalige Beobachtungstemperatur, $14,1^\circ$, reducirt. Der Ermittlung dieser Correction liegt die Annahme zu Grund, dass das aus der Brechungsdifferenz berechnete „Brechungsvermögen des festen NaCl“

1) W. Hallwachs, l. c.

in dem kleinen Intervall der Temperatur von dieser unabhängig ist. Die auf $14,1^{\circ}$ reducirten Werthe finden sich in Spalte 5. Die letzte Spalte enthält die Werthe $100 v (n - n_0)$, welche auch bei den früheren Interferentialrefractorbeobachtungen ermittelt wurden.

Der Berechnung der Verdünnungen liegt die Annahme zu Grunde, dass eine NaCl-Lösung von der Verdünnung 0,2 bei $14,1^{\circ}$ das specifische Gewicht $s(14,1^{\circ}/4^{\circ}) = 1,18802$ besitzt.

Verdünnung v	Ablenkung 2α	Brechungs- differenz ($n - n_0$)	Tempe- ratur	$n - n_0$ ($14,1^{\circ}$)	$100 \times$ $v (n - n_0)$
0,3993	$29^{\circ} 15' 14''$	0,023 686	$14,34^{\circ}$	0,023 703	0,9464
1,9964	$13^{\circ} 25' 56''$	0,005 100	$14,51^{\circ}$	0,005 107	1,0196
7,9856	$6^{\circ} 48' 54''$	0,001 303	$14,30^{\circ}$	0,001 304	1,041
31,942	$3^{\circ} 31' 1''$	0,000 332	$14,43^{\circ}$	0,000 333	1,06

Der letzte Werth konnte wegen der oben erwähnten geringen Schärfe der Grenze bei Untersuchung dieser verdünnten Lösung nur auf 1—2 Proc. genau bestimmt werden.

Für die Vergleichung mit meinen früheren Interferentialrefractorbeobachtungen ist zu bemerken, dass damals die NaCl-Lösungen, wie schon in der früheren Arbeit angegeben¹⁾, zuerst zur Untersuchung gelangten und von manchen späteren Verbesserungen der Versuchsweise noch keinen Vortheil ziehen konnten. Da der mögliche Fehler damals auf nahezu $\frac{1}{2}$ Proc. geschätzt wurde, sind die Werthe für $100 v (n - n_0)$ früher demgemäss angegeben worden. Die im Folgenden verwendeten früheren Beobachtungen sind auf die oben durch die Dichtigkeit definirte Normalmoleculzahl reducirt.

Die Verdünnungen $v = 4$ und $v = 8$, welche mit dem Interferentialrefractor für $100 v (n - n_0)$ bei $14,1^{\circ}$ die Werthe 1,030 und 1,041 lieferten, fallen in das Gebiet der Verdünnungen obiger Tabelle. Die Uebereinstimmung der Werthe von $100 v (n - n_0)$ mit den jetzigen ist durch Zufall genauer, als es nach dem oben über die Interferentialrefractorbeobachtungen Gesagten gefordert werden darf.

Für beide Beobachtungsreihen ist im Folgenden das so-

1) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1892. p. 306; Wied. Ann. 47. p. 390. 1892.

genannte Brechungsvermögen R des festen NaCl aus den einzelnen Lösungen berechnet. Bezeichnen d und d_0 das spezifische Gewicht der Lösung und des Wassers, p den Procentgehalt, so ist

$$R = \frac{n - 1}{d} \frac{100}{p} - \frac{n_0 - 1}{d_0} \frac{100 - p}{p}.$$

Die Formel kann in folgende Form gebracht werden, die sowohl den Einfluss der Fehler der einzelnen Beobachtungsgrößen auf den Werth von R unmittelbarer erkennen lässt, als auch die Rechnung mit weniger Stellen der Logarithmen zu führen gestattet. Es bedeute, ausser den schon angeführten Bezeichnungen (p. 579 und 584):

A das Aequivalentgewicht,

φ das sogenannte Molecularvolumen des Salzes in der Lösung ¹⁾,

dann ist

$$A R = 1000 v (n - n_0) + \varphi (n_0 - 1).$$

Die den einzelnen Lösungen zugehörigen Werthe von φ wurden für die Beobachtungstemperatur 14,1° im Anschluss an das in der gerade citirten Arbeit angegebene Verfahren besonders bestimmt und in der folgenden Tabelle mit aufgeführt. Die letztere enthält ferner eine Zusammenstellung der Werthe $1000 v (n - n_0)$ sowie die daraus berechneten R . Alle Angaben gelten für 14,1°.

	v	$1000 v (n - n_0)$	$\frac{1}{3} \varphi$	R
Vor- liegende Methode	0,4	9,464	6,295	0,26934
	2	10,196	5,594	0,26987
	8	10,41	5,433	0,2708
	(32)	(10,6)	(5,32)	(0,273)
Inter- ferential- refractor	4	10,30	5,522	0,270
	8	10,41	5,433	0,271
	96,1	10,58	5,300	0,271
	192,2	10,53	5,287	0,270

Aus dieser Tabelle folgt: während die moleculare Brechungsänderung $v (n - n_0)$ beim Uebergang von der Verdünnung

1) Vgl. F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1893. p. 354; Wied. Ann. 50. p. 123. 1893.

0,4 zu 8 um etwa 9 Proc. wächst, thut dies das spezifische Brechungsvermögen des NaCl nur um etwa $\frac{1}{2}$ Proc.; und während die erstere beim Uebergang von $v = 8$ bis zu $v = 192,2$ um 2,3 Proc. steigt, erreicht die Aenderung des letzteren vielleicht das $\frac{1}{2}$ Proc. betragende Fehlermaximum der früheren Beobachtungen mit Kochsalzlösungen. Das spezifische Brechungsvermögen bleibt also von $v = 0,4$ bis 192 bis auf etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. constant, während sich die moleculare Brechungsänderung um 11 bis 12 Proc. vergrößert. *Der Gang in den Werthen der letzteren ist daher durch den Gang des sogenannten Molecularvolumens bedingt: die Dichtigkeit ist es im wesentlichen, auf die sich constitutive Einflüsse (Dissociation) geltend machen, das Brechungsvermögen wird von ihnen nur sehr wenig berührt.*

Schon in den früheren, oben citirten Arbeiten war auf die Möglichkeit eines solchen Verhaltens hingewiesen worden. „Soweit ich in der Literatur Angaben über die Dichte verdünnter Lösungen gefunden habe, wird eine so bedeutende Zunahme der molecularen Dichteänderung mit der Verdünnung, dass sie den Gang von $v \Delta n$ erklären könnte, innerhalb unserer Concentrationen nicht angenommen. Indess sind die Dichten verdünnter Lösungen zu wenig genau bekannt, sodass wir zu einem endgültigen Schlusse erst nach der Bestimmung dieser Grössen gelangen können. Wird sich dann herausstellen, dass das sogenannte Molecularvolumen einer Substanz in der Lösung sich im Bereiche unserer Verdünnungen noch so erheblich mit abnehmender Concentration vermindert, dass diese Verminderung allein zum Hervorbringen des Ganges von $v \Delta n$ ausreicht, so hätte man einerseits für diese, vielleicht unter Bezugnahme auf die Constitutionsänderungen, eine Erklärung zu suchen; andererseits würde ein solches Ergebniss die Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit in Lösungen von den beim Verdünnen eintretenden Constitutionsänderungen erweisen. Die Dichtebestimmungen sind in Angriff genommen.“ Inzwischen sind die Resultate der Dichtebestimmungen, welche Hr. F. Kohlrausch in Gemeinschaft mit mir vorgenommen hat, veröffentlicht worden.¹⁾ Bei

1) Vgl. F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1893. p. 350; Wied. Ann. 50. p. 118. 1893.

denjenigen der früher optisch bestimmten Körper, bei welchen ich die Rechnung durchzuführen bisher die Zeit gewinnen konnte, hat sich überall dasselbe Resultat, wie bei der NaCl-Lösung ergeben: die bei der Verdünnung von Lösungen eintretenden Constitutionsänderungen (Dissociation), welche im Gang des electrischen Leitungsvermögens ihren deutlichsten Ausdruck finden, spiegeln sich auch im Verlauf der Dichtigkeiten wieder, sind aber nicht von der Art, dass sie auch auf den Werth des specifischen Brechungsvermögens, welches von Constitutionsänderungen im allgemeinen ja keineswegs unberührt bleibt, sondern meist stärker wie die Dichte beeinflusst wird, eine erhebliche Wirkung ausübten. Die Veröffentlichung dieser mit anderen Körpern erhaltenen Resultate muss leider noch hinausgeschoben werden.

Eingehendere Versuche über das Brechungsverhältniss von Kochsalzlösungen sind vor nicht langer Zeit von Hrn. Schütt veröffentlicht worden.¹⁾ Dieselben scheinen zwar auf den ersten Blick ein stärkeres Ansteigen von R mit der Verdünnung zu ergeben²⁾, verschafft man sich indess ein genaueres Urtheil über die Genauigkeit dieser Versuche und zwar einmal direct aus den Einzelbeobachtungen, indem man ihren relativen Gang ins Auge fasst, sodann auf Grund der oben p. 586 gegebenen Formel für R , indem man die Einzelfehler, welche der Bestimmung von $n - n_0$ und φ anhaften, einführt, so ergibt sich, dass die Beobachtungen von Schütt ein $\frac{1}{2}$ Proc. erheblich übersteigendes Anwachsen von R nicht erweisen können. Die Brechungsdifferenzen wurden von Hrn. Schütt durch Subtraction der mit der gewöhnlichen Minimummethode erhaltenen Brechungsexponenten der Lösung und des Wassers gebildet, ein Verfahren, welches nach den Angaben des Verfassers eine Unsicherheit des einzelnen Brechungsexponenten von $1,5 \times 10^{-5}$ zulässt. Auch die Dichtebestimmungen der erwähnten Arbeit lassen für die Werthe von φ Fehler zu, welche allein infolge der Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung den Werth von R bereits bei der 1 proc. Lösung ($v = 5,8$) um beinahe eine Einheit der dritten Decimale beeinflussen können.

1) Schütt, Zeitschr. f. physikal. Chemie 5. p. 349. 1890.

2) l. c. p. 361.

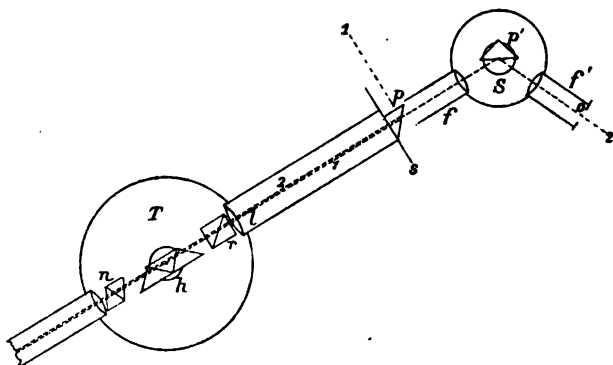
Ausser den Kochsalzlösungen gelangte noch eine ZnSO_4 -Lösung zur Messung nach der oben beschriebenen Methode. Dieselbe ergab bei $14,25^\circ$ eine Doppelablenkung von $9^\circ 59' 0''$, woraus (nach Formel (9)) $n - n_0 = 0,002\,816$ folgt. Die verwendete Lösung war schon $1\frac{1}{2}$ Jahre vorher bei den Messungen mit dem Interferentialrefractor benutzt worden und hatte damals bei $13,5$ den Werth $0,002\,806$ für $n - n_0$ geliefert. Reducirt man unter den früher angegebenen Voraussetzungen die erstere Beobachtung auf $13,5^\circ$, so ergibt sich $0,002\,820$. Letzterer Werth ist nur um $\frac{1}{3}$ Proc. grösser als der frühere. Es liegt nahe zu vermuthen, dass diese Differenz noch kleiner werde, wenn man eine etwaige Vergrösserung der Concentration der Lösung durch Verdunsten in der Zwischenzeit in Rechnung setzt. Zu diesem Zwecke hätte ich gern noch die Dichte der Lösung gleichzeitig mit den letzten optischen Bestimmungen mit Genauigkeit ermittelt. Aber infolge des Wechsels meiner Stellung musste ich auf manchen Versuch verzichten und auch darauf, die hier mitgetheilten, noch im strassburger physikalischen Institut angestellten Beobachtungen weiter fortzusetzen und zu vervollständigen.

Jugenheim a. d. Bergstrasse, Herbstferien 1893.

1) Die mitgetheilte Methode wurde im Februar d. J. der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Strassburg demonstriert.

2. Ueber die Aenderung der Intensität des parallel der Einfallsebene polarisirten Lichtes durch Reflexion an Glas; von Paul Glan.

Die vorliegende Arbeit, deren Inhalt vor längerer Zeit in den Monatsberichten der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin veröffentlicht worden ist, hat den Zweck den Wechsel der Lichtstärke zu bestimmen, welchen parallel zur Einfallsebene polarisirtes Licht durch Spiegelung an



Gläsern verschiedener Zusammensetzung erleidet. Es wurde untersucht Crown Glas und Flintglas und an beiden der Reflexionsfactor und seine Abhängigkeit von Einfallswinkeln festgestellt. Es genügt, zur vollständigen Kenntniss der Helligkeitsänderung durch Reflexion diejenige des parallel zur Einfallsebene polarisirten Lichtes zu bestimmen, denn das Verhältniss der Reflexionsfactoren für das parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Licht ist durch zahlreiche Untersuchungen bekannt, damit aber durch Bestimmung des einen auch der andere gegeben.

Die Anordnung des Versuches ist durch die obenstehende Figur erläutert. An der Collimatorlinse l eines Theodolithen T war ein doppelbrechendes Prisma r so befestigt, dass sein Hauptschnitt dem Spalt s parallel war. Das Objectiv des

Beobachtungsfernrohres trug ein Nicol n mit Theilkreis, der Ablesungen auf Minuten gestattete, und zur spectralen Zerlegung des Lichtes diente der Prismenkörper h eines Hofmann'schen Spectroskops, das auf dem Tisch des Apparates befestigt war. Der Spalt s war durch einen Streifen Stanniol, dessen Breite so gewählt wurde, dass sich das ordentliche Bild der einen Hälfte mit dem ausserordentlichen der andern gerade berührte, in zwei Theile getheilt und man erhielt demnach zwei aneinandergrenzende Spectra, deren Intensität sich bei gleicher Helligkeit der beiden Spalthälften verhielt wie $k \cos^2 \alpha$ zu $k' \sin^2 \alpha$, wenn man mit α den Winkel bezeichnet, den die Polarisationssebene des Nicols mit dem Hauptschnitt des doppelbrechenden Prismas macht und mit k und k' die Schwächungscoefficienten, die durch den Durchgang der beiden senkrecht zu einander polarisirten Strahlen durch den Apparat bedingt sind.

Eine Berührung ist infolge der Dispersion des doppelbrechenden Prismas nur für eine Farbe möglich, aber die starke Dispersion des Prismenkörpers h des Hofmann'schen Spectroskops macht diese Stelle genügend breit, um das Maximum der Empfindlichkeit für die betreffende Farbe erreichen zu können. Eine schwache Neigung des doppelbrechenden Prismas um eine Axe senkrecht zur Ebene der Zeichnung genügt, um diese enge Berührung an jeder Stelle des Spectrums hervorzurufen, an der man zu beobachten wünscht.

Zur Einstellung des Apparates wurde das Nicol ohne eingeschalteten Prismenkörper so gedreht, dass das eine Spaltbild verschwand, dann wurden die Prismen h vorgesetzt und so lange gedreht, bis wieder nur ein Bild des Spaltes zu sehen war. Es fällt dann ihre Einfallsebene mit dem Hauptschnitt des doppelbrechenden Prismas zusammen und zugleich ist damit der Punkt gegeben, von dem aus die Drehungen des Nicols zu zählen sind. Vor der unteren Hälfte des Spaltes s war ein rechtwinkeliges Glasprisma p befestigt, das das Licht einer seitlich aufgestellten Petroleumflamme 1 in den Apparat reflectirte. In gleicher Höhe mit der oberen standen das Fernrohr f und das Collimatorrohr f' eines kleinen mit drehbarem Tischchen versehenen Spectrometers S , die das Licht einer zweiten Flamme 2 auf die obere Spalthälfte con-

centrirten. Das der Flamme 2 zunächst stehende Collimatorrohr f'' hatte an Stelle des Spaltes eine kreisrunde Oeffnung o und die beiden nur mit den Objectivlinsen versehenen Röhren f und f'' waren so eingestellt, dass die Linse des ersteren ein scharfes Bild der im Brennpunkt der Linse des zweiten befindlichen Oeffnung o auf der oberen Spalthälfte des Photometers entwarf.

Zur Beobachtung wurde das der Flamme 2 zunächst befindliche Rohr f'' auf 180° in Bezug auf die Axe von f eingestellt und die Objectivlinse von f'' durch ein Nicol'sches Prisma ersetzt, das auf das Verschwinden des unteren Bildes der oberen Spalthälfte eingestellt wurde. Darauf wurde das Rohr f'' mit der vorstehenden Flamme um 40° gedreht, auf den Tisch des Spectrometers S das zu untersuchende Glasprisma p' leicht mit Wachs so aufgesetzt, dass es das Licht der Flamme 2 in den Spalt s reflectirte, und so lange geneigt, bis wieder das untere ausserordentliche Bild verschwunden war. Die Einfallsebene war dann parallel dem Hauptschnitt des doppelbrechenden Prismas r und die Beobachtungen gelten also für parallel der Einfallsebene polarisirtes Licht. Da die Axen von f und f'' senkrecht zur gemeinsamen Axe des Spectrometerkreises und seines Tischchens lagen, war dann auch die spiegelnde Fläche ihr parallel. Denn jene Axe war dem verticalen Spalt s parallel und senkrecht zum horizontalen Hauptschnitt von r . Es blieb dann auch bei gemeinsamer passender Drehung des Rohres f'' und des Prismas p' die Einfallsebene des an letzterem gespiegelten Lichtes ungeändert.

Zur Beobachtung unter verschiedenen Incidenzen wurden die beiden zu vergleichenden Spectra in der zu untersuchenden Farbe einmal auf gleiche Helligkeit gebracht, während, nach Abnahme des Tischchens mit dem Prisma p' , das Licht der Flamme 2 durch das Rohr f'' hindurch ungespiegelt zum Rohr f gelangte. Dann wurde das Collimatorrohr f'' mit der Flamme 2 um das doppelte des gewünschten Incidenzwinkels gedreht und das jetzt aufgesetzte Tischchen mit Glasprisma so eingestellt, dass das gespiegelte Bild der Oeffnung o wieder an derselben durch eine Marke am Photometer bezeichneten Stelle wie das directe Bild erschien. Das Tischchen des Spectrometers trug nach unten eine Röhre, mit der es

auf einen Stift aufgesetzt werden konnte, der sich in der Mitte des Spectrometerkreises befand. Sind dann α und β die Winkel, welche die Polarisationssebene des Nicols bei gleicher Helligkeit in beiden Fällen mit dem Hauptschnitt des doppelbrechenden Prismas macht, so ist die Intensität des reflectirten Lichtes in Theilen des auffallenden

$$\mathfrak{R} = \operatorname{tg}^2 \beta : \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Um mich hierbei von den etwaigen Aenderungen in der Helligkeit der beiden Flammen 1 und 2 unabhängig zu machen, wurden jedesmal fünf Einstellungen im directen und reflectirten Lichte hintereinander für denselben Einfallswinkel angestellt und je drei aufeinanderfolgende bei der Berechnung combinirt. Sämmtliche Betrachtungen gelten für die dem grünen Lichte des Thalliums entsprechende Stelle des Spectrums. Sie geben das Verhältniss der Intensität des reflectirten zum auffallenden Lichte für ein Crown- und ein Flintglasprisma, deren nichtspiegelnde Flächen berusst waren. Die Resultate, Mittel aus je zwölf Versuchen, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

i	\mathfrak{R}	
	Crown- glasprisma	Flint-
30°	0,055	0,070
40°	0,072	0,084
50°	0,104	0,120
55°	0,133	0,161
60°	0,174	0,203
65°	0,231	0,254
70°	0,293	0,327

Die erhaltenen Zahlen lassen sich durch die Fresnel'sche Formel darstellen. Hierzu bedarf es einer genaueren Bestimmung der Brechungsexponenten der spiegelnden Flächen. Die Werthe derselben, wie sie sich aus den Ablenkungen durch das Prisma ergeben, können hier nicht benutzt werden, seitdem Seebeck gezeigt hat, dass durch das Schleifen und Poliren der Brechungsexponent der Oberfläche erheblich verändert werden kann und der Berechnung der Stärke des gespiegelten, parallel zur Einfallsebene polarisirten Lichtes mit

Hülfe der Formel Fresnel's sind daher die aus der Tangente des Polarisationswinkels erhaltenen Werthe zu Grunde gelegt worden. Dieser sowie das Hauptazimuth sind für beide Prismen mit Hülfe des Babinet'schen Compensators bestimmt und ergaben die unter i_1 und A in den nächsten Tabellen angegebenen Werthe. Ferner ist der Werth n' des Brechungsexponenten hinzugefügt, wie er sich aus der Tangente des Polarisationswinkels ergibt, und der Werth n desselben, berechnet aus dem Minimum der Ablenkung für die Fraunhofer'sche Linie E . Die Tabelle enthält dann den Unterschied der beobachteten und berechneten Werthe.

Cronglas.

$$\begin{aligned} i_1 &= 56^\circ 25,5' & n' &= 1,507 \\ A &= 1^\circ 20' \\ n &= 1,5275. \end{aligned}$$

i	beob.	ber.	Δ
30°	0,055	0,059	− 0,004
40°	0,072	0,073	− 0,001
50°	0,104	0,114	− 0,010
55°	0,133	0,141	− 0,008
60°	0,174	0,179	− 0,005
65°	0,231	0,229	+ 0,002
70°	0,293	0,302	− 0,009

Flintglas.

$$\begin{aligned} i_1 &= 57^\circ 37,5' & n' &= 1,577 \\ A &= 2^\circ 31,5' \\ n &= 1,6218. \end{aligned}$$

i	beob.	ber.	Δ
30°	0,070	0,071	− 0,001
40°	0,084	0,093	− 0,009
50°	0,120	0,133	− 0,013
55°	0,161	0,162	− 0,001
60°	0,203	0,203	± 0,000
65°	0,254	0,257	− 0,003
70°	0,327	0,330	− 0,003

Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen liegen völlig im Bereiche der Beobachtungsfehler.

Berlin, 23. August 1893.

3. Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen; von P. Drude.

Einleitung. Eine genaue experimentelle Ermittlung der Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen hat mit gewissen Schwierigkeiten zu kämpfen, sodass bisher überhaupt nur wenige Zahlenangaben vorliegen, welche den Anspruch auf Zuverlässigkeit für sich machen. — Nach den ersten Versuchen von Quincke¹⁾ sind in dieser Richtung solche von Wernicke²⁾, Wiener³⁾, Glan⁴⁾ und Hennig⁵⁾ angestellt, jedoch widersprechen sich zum Theil noch ihre Resultate, z. B. die von Wernicke und Wiener über die Phasenänderung, welche das Licht bei der Reflexion an der Grenze Glas—Silber, resp. Glimmer—Silber erleidet, und zum Theil kann man gegen die Zuverlässigkeit der Methode Einwände erheben. Dies gilt für die von Glan und Hennig angewandte Methode, nach welcher aus der Messung der Durchmesser der Newton'schen Ringe, welche eine auf einen ebenen Metallspiegel aufgelegte Glaslinse bei Beleuchtung mit homogenem Lichte bildet, auf die Phasenänderung geschlossen wird, welche das Licht bei der Reflexion am Metallspiegel erleidet.

Ein solcher Schluss ist nämlich nur dann möglich, wenn eine genaue Berührung der Glaslinse mit dem Metallspiegel eintritt, und wenn man auch dieses Ziel nach einiger Mühe in den meisten Fällen mit hinreichender Genauigkeit wird erreichen können, so sind doch nur, nach Glan, die Beobachtungen an den engsten zwei oder drei Ringen zu verwerthen, damit eine Unsicherheit durch Variabilität der Krümmung der Linse und Platte vermieden wird. Infolgedessen kann die

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **142**. p. 192. 1872.

2) W. Wernicke, Pogg. Ann. **159**. p. 198. 1876.

3) O. Wiener, Wied. Ann. **31**. p. 629. 1887.

4) P. Glan, Wied. Ann. **7**. p. 640. 1879; **47**. p. 252. 1892.

5) R. Hennig, Gött. Nachr. **13**. p. 365. 1887.

Genauigkeit der erhaltenen Zahlen nicht sehr erheblich sein, und Hennig, der allerdings eine grössere Reihe von Ringdurchmessern verwerthet, sagt selbst auf p. 398 l. c.: „Dass die Messung der Newton'schen Ringe zur Bestimmung der absoluten Phasenverzögerung wenig geeignet erscheine.“

Es liegt mir fern, zu behaupten, dass die nach der Methode der Newton'schen Ringe erhaltenen Zahlen stets starke Fehler enthalten müssen, nur hielt ich es nicht für überflüssig, nach einer anderen Methode, welche zwar im wesentlichen von den bisher angewandten nicht verschieden ist, jedoch die Genauigkeit zu erhöhen gestattet, die Beobachtungen noch einmal wieder aufzunehmen. Ausserdem möchte ich auch dadurch einen Beitrag zu der Entscheidung zwischen den einander widersprechenden Resultaten Wernicke's und Wiener's liefern, da dieser Punkt gewisses theoretisches Interesse besitzt, wie weiter unten im „theoretischen Theil“ erläutert werden soll.

Alle bisher angewandten Methoden messen den Ort der Interferenzen zweier Wellenzüge, von denen der eine am Metall, der andere an einer durchsichtigen Substanz reflectirt wird. Diese Methoden *vergleichen* daher nur die durch erstere Reflexion verursachte Phasenänderung des Lichtes mit der durch letztere Reflexion hervorgebrachten. Man erhält also die durch Metallreflexion herbeigeführte Phasenänderung nicht direct, sondern nur indirect aus der beispielsweise durch Glasreflexion herbeigeführten Phasenänderung. Da man aber über letztere sichere Kenntniss besitzt, so ist daher solche auch über erstere zu erlangen. — Zu unterscheiden von diesen indirecten Methoden wäre eine directe Methode zur Ermittlung der durch Reflexion herbeigeführten Phasenänderung, welche beruhen konnte auf der Messung der Orte der Interferenzen, welche die einfallende Welle mit der reflectirten hervorbringt. Durch Wiener¹⁾ besitzt man jetzt ein Mittel, solche Messungen vornehmen zu können, indess ist diese directe Methode immer mit weit grösseren experimentellen Schwierigkeiten verknüpft, als die indirecten Methoden. Daher habe ich ebenfalls eine indirecte Methode benutzt.

1) O. Wiener, Wied. Ann. 40. p. 203. 1890.

I. Experimenteller Theil.

A. Phasenänderung bei der Reflexion an der Grenze Luft — massives Silber.

1. *Die Methode* war folgende: Es wurde eine ebene Glasplatte nach dem Böttger'schen¹⁾ Verfahren versilbert und dann das Silber innerhalb eines schmalen, etwa 2 mm breiten Streifens durch Kratzen mit einem zugeschnittenen Hölzchen oder einem Messer wieder entfernt. Auf die Glasplatte wurde sodann eine andere ebene Glasplatte so aufgelegt, dass eine dünne, schwach keilförmige Luftschicht sich zwischen beiden Platten befand, und zwar derart, dass die Keilkante senkrecht zu dem Streifen liegt, innerhalb dessen das Silber entfernt ist. Dieser Streifen soll im Folgenden der Kürze halber mit „Streifen A“ bezeichnet werden. Bei Beleuchtung mit homogenem Lichte erscheint die Plattencombination von schwarzen Interferenzfransen durchzogen, welche senkrecht zu dem Streifen A laufen und an den Rändern desselben abgesetzt erscheinen (vgl. Fig. 1). Aus der Verschiebung der Interferenzfransen, welche auf dem vom Silber entblösten Streifen A liegen, gegenüber den Interferenzfransen, welche auf den vom Silber bedeckten Stellen B verlaufen, kann man die Phasenänderung bei der Reflexion an den Stellen B ermitteln, oder vielmehr vergleichen mit der Phasenänderung bei der Reflexion im Streifen A, falls man die Dicke des Silberüberzuges kennt.

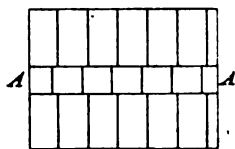


Fig. 1.

In der That, es mögen die Medien, welche successive vom Lichtstrahl getroffen werden, d. h. Glas, Luft, Glas im Streifen A, resp. Glas, Luft, Silber ausserhalb A durch 0, 1, 0 resp. 0, 1, 2 bezeichnet werden und durch Δ_{01} die Phasenbeschleunigung, welche eintritt, wenn das Licht im Medium 0 einfällt und am Medium 1 reflectirt wird. Bei senkrechter Incidenz wird also der Vector des einfallenden Lichtes dargestellt durch:

$$u_e = E \sin \pi 2 \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right),$$

1) Man vgl. z. B. F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Phys. § 48.

der Vector des reflectirten Lichtes durch:

$$u_r = R \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{x}{\lambda} \right) + \Delta_{01} \right],$$

wobei die z -Richtung senkrecht zur Grenze stehen und λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes in Luft bezeichnen soll. Analoge Bedeutungen mögen Δ_{10} , Δ_{12} etc. haben.

Es tritt Dunkelheit bei dem von der Plattencombination reflectirten Lichte ein, wenn die Phase des an der Grenze 01 reflectirten Lichtes an irgend einer bestimmten Stelle P , sagen wir z. B. an der Grenze 01 selbst, um π , 3π , 5π ... verschieden ist von der Phase des an der Grenze 10 resp. 12 reflectirten Lichtes. Nennen wir daher die Dicke der keilförmigen Luftschicht, welche sich zwischen Silber und vorderer Glasplatte befindet, l_1 , die Dicke der Silberschicht l_2 , so ist die Dicke der Luftschicht im Streifen A gleich $l_1 + l_2$. Die Phase des an der Grenze 10 in A reflectirten Lichtes im Punkte P wird also gegeben durch:

$$\Delta_{10} - 2\pi \frac{2(l_1 + l_2)}{\lambda},$$

da der Weg $l_1 + l_2$ zweimal vom Lichtstrahl zu durchlaufen ist, wenn er vom Punkte P durch Reflexion an 10 zu P zurückgelangen soll. Innerhalb des Streifens A treten also Minima der Lichtintensität auf für Dicken l_1 der Luftschicht, für welche ist:

$$(1) \quad \Delta_{01} - \left(\Delta_{10} - 2\pi \frac{2(l_1 + l_2)}{\lambda} \right) = \pi, 3\pi, 5\pi \dots,$$

ausserhalb des Streifens A treten dagegen Minima der Intensität an Stellen auf, für welche die Dicke der Luftschicht l_1' gegeben ist durch:

$$(2) \quad \Delta_{01} - \left(\Delta_{12} - 2\pi \frac{2l_1'}{\lambda} \right) = \pi, 3\pi, 5\pi \dots$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen (1) und (2) folgt:

$$(3) \quad \Delta_{12} - \Delta_{10} + 4\pi \frac{l_2 + l_1 - l_1'}{\lambda} = 0.$$

Nun kann man $l_1 - l_1' / (\lambda)$ erhalten aus der gegenseitigen Verschiebung der Interferenzfransen an den Rändern des Streifens A . Dieselbe wurde beobachtet, indem das Fadenkreuz eines mikro-

metrisch drehbaren Kathetometerfernrohrs auf die dunkelsten Stellen der Interferenzfransen successive eingestellt wurde. Nennt man eine Einstellung der Mikrometerschraube auf eine Franse, welche innerhalb A verläuft, r , dagegen eine Einstellung der Mikrometerschraube auf eine ausserhalb A verlaufende Franse r' , so muss l_1 und l_1' den Ablesungen r und r' proportional sein, wenn die Luftschicht der Plattencombination wirklich keilförmig ist. Es ist also zu setzen:

$$l_1 = \varepsilon r, \quad l_1' = \varepsilon r'.$$

Der Proportionalitätsfactor ε wird am einfachsten dadurch bestimmt, dass das Fernrohr auf zwei aufeinanderfolgende Fransen eingestellt wird, welche entweder beide innerhalb des Streifens A , oder beide ausserhalb des Streifens A verlaufen. Die Dickenzunahme von l_1 resp. l_1' ist dann gleich $\frac{1}{2} \lambda$, bezeichnet man daher den entsprechenden Zuwachs der Mikrometereinstellung mit $D r$ resp. $D r'$, so ist:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{D r} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{D r'}.$$

Folglich wird:

$$(4) \quad \frac{l_1' - l_1}{\lambda} = \frac{1}{2} \frac{r' - r}{D r} = \frac{1}{2} \frac{r' - r}{D r'}.$$

Der Quotient $(r' - r) : D r$ soll die relative Fransenverschiebung genannt und mit δr bezeichnet werden. Derselbe ist positiv, wenn die Fransen ausserhalb A an dickeren Stellen des Luftkeils liegen, als innerhalb des Streifens A .

Durch Einsetzen von (4) in (3) erhält man:

$$(5) \quad \frac{A_{12} - A_{10}}{2\pi} = \delta r - 2 \frac{l_2}{\lambda},$$

woraus zu erkennen ist, in welcher Weise die durch die Metallreflexion herbeigeführte Phasenbeschleunigung A_{12} sich aus beobachtetem δr bestimmt, wenn man A_{10} und l_2 kennt.

Die angestellten Ueberlegungen bleiben auch noch richtig, wenn man auf die wiederholten Reflexionen des Lichtes an den Grenzen 01, 10 resp. 12 Rücksicht nimmt, wie unten im „theoretischen Theil“ näher ausgeführt ist.

2. Die Messung der relativen Fransenverschiebung δr geschah in folgender Weise: Die Glasplatte wurde, nachdem sie mit Säure und Alkohol gereinigt und mit frischem Putzleder

abgerieben war, so lange im Silberbade gelassen, bis dass die Silberschicht nicht mehr oder nur ganz schwach durchsichtig war. (Eine solche Silberschicht soll als eine „massive“ bezeichnet werden im Gegensatz zu sehr dünnen, gut durchsichtigen Schichten.) Wesentlich dickere Silberschichten anzuwenden, ist deshalb unpraktisch, weil dann ein Fehler in der Dickenbestimmung der Schichten das Resultat für Δ_{12} stark entstellt. Und andererseits darf man auch nicht sehr dünne Silberschichten anwenden, weil dann durch mehrfache Reflexionen innerhalb derselben Complicationen eintreten, so dass Δ_{12} nicht mehr den für eine massive Silberschicht gültigen Werth besitzen kann. — Nach dem Herausnehmen aus dem Bade wurde die Glasplatte mit destillirtem Wasser abgespült, an der Luft getrocknet und mit einem Lederlappen polirt, sodass sie guten Metallglanz erhielt und ungefähr denjenigen Haupteinfallswinkel und dasjenige Hauptazimuth annahm, welche massive Silber Spiegel bei der Reflexion von Natriumlicht aufweisen, wenn sie rein und gut polirt sind. Hauptsächlich wurde darauf geachtet, dass der Haupteinfallswinkel nahezu den normalen Werth annahm, weil dieses der beste Prüfstein für das Fehlen störender Oberflächenschichten ist, während die Politur nie so hoch getrieben werden konnte, dass auch das Hauptazimuth den normalen Werth eines massiven Spiegels erreichte. — Das Silber haftete fest und hielt die Politur aus, ohne viele Risse zu bekommen. Unter dem Mikroskop betrachtet zeigt es sich, abgesehen von einigen Rissen, von völliger Cohärenz.

Sodann wurde meist in drei einander annähernd parallelen 2 mm breiten Streifen A das Silber fortgekratzt und eine andere, vorher gut gereinigte Glasplatte auf die versilberte Platte gelegt. Die Platten wurden mit Hülfe eines Messingrahmens, der durch drei Schrauben zusammengedrückt werden konnte, gegenseitig festgehalten, und die Schrauben derartig angezogen, dass die bei Natriumbeleuchtung sichtbaren Interferenzfransen möglichst senkrecht zu den Streifen A und möglichst geradlinig verliefen und ausserdem möglichst gleichen Abstand von einander hatten. Derselbe wurde ziemlich eng gewählt (meist 20—30 Fransen auf eine Länge von 2 cm), weil dann die Interferenzfransen sich scharf abzeichnen, selbst auf den ver-

silberten Stellen der hinteren Glasplatte. Es wurde darauf geachtet, dass der Druck der Schrauben des Messingrahmens nur ein geringer war, eben genügend, um die Platten gegenseitig festzuhalten. Bei dem guten, ebenen Schliff der Platten war es dann zu erreichen, dass die Fransen über die ganzen Platten hinweg nahezu äquidistante Grade bildeten, während bei stärkerem Drucke der Schrauben die Platten verbogen und die Interferenzfransen verzerrt wurden.

Darauf wurde die Plattencombination einem stark vergrößernden Kathetometerfernrohr, welches um eine verticale Axe mikrometrisch drehbar war, in etwa 1 m Abstand gegenübergestellt und nahe zu dessen Seite ein breiter Bunsenbrenner aufgestellt, der die Natriumbeleuchtung lieferte. Die Plattencombination wurde so gedreht, dass die Streifen *A* horizontal lagen, d. h. der Mikrometerverschiebung parallel, und dass die Platten, im Fernrohr gesehen, hell erleuchtet schienen. Der Einfallswinkel ist dann sehr klein, er war stets kleiner als 3° . In den nachfolgenden Berechnungen ist er direct zu 0° angenommen. Das Fernrohr wurde auf deutlichste Sichtbarkeit der Interferenzfransen eingestellt und ein Faden des Ocularfadenkreuzes des Fernrohrs so gedreht, dass er möglichst parallel den Interferenzfransen lag. Derselbe wurde wiederholt auf die Minima der Interferenzfransen eingestellt und die zugehörigen Stellungen der Mikrometerschraube notirt.

In den meisten Fällen erwies sich der gegenseitige Abstand der Interferenzfransen innerhalb des ganzen zur Untersuchung kommenden Gebietes nicht genau constant, wie es hätte eintreten müssen, wenn die Glasplatten und der Silberbelag genau eben gewesen wären. Die Zahlen D_r und D_r' variirten daher etwas, der Keilwinkel der zwischen beiden Platten liegenden Luftschicht war also nicht genau constant.

Da man aber annehmen konnte, dass derselbe innerhalb des kleinen (etwa 1 mm langen) Bereiches constant war, innerhalb dessen zwei aufeinanderfolgende Interferenzfransen verliefen, so konnte die relative Fransenverschiebung an einer bestimmten Stelle der Platten dadurch ermittelt werden, dass der Ocularfaden des Fernrohrs auf zwei aufeinanderfolgende Interferenzfransen des Streifens *A* und auf eine Interferenzfranse ausserhalb *A* eingestellt wurde, welche, wenn man sie

über A hinaus verlängern würde, zwischen jenen beiden in A verlaufenden Fransen liegen würde.

Da die Fransen dem Ocularfaden nie ganz genau parallel liegen, so wird zweckmässig auf die (in verticaler Richtung gerechnete) Mitte der Fransen innerhalb A und auf die Interferenzfranse ausserhalb A an denjenigen beiden Stellen eingestellt, an welchen sie den Streifen A trifft, d. h. am oberen und unteren Rande desselben. Nimmt man aus diesen beiden letzteren Einstellungen das Mittel, so bezieht man, bei geradlinigem Verlauf der Interferenzfransen in der Nähe von A (worauf stets geachtet wurde), den Ort der Interferenzfranse ausserhalb A ebenfalls auf die (in verticaler Richtung gerechnete) Mitte des Streifens A .

Die Beobachtungen wurden ferner zeitlich in derart symmetrischer Weise angestellt, dass das Mittel der Anfangs- und Endbeobachtungen sich stets auf gleiche Zeiten bezog, sodass kleine zeitliche Verschiebungen der Interferenzfransen, welche durch Temperaturänderung eintreten können, in ihrer Wirkung eliminirt wurden. Es wurden übrigens nur Beobachtungen benutzt, bei welchen diese zeitlichen Aenderungen, wenn sie überhaupt zu constatiren waren, sehr gering waren.

Die relative Fransenschiebung kann längs ein und desselben Streifens A nicht genau constant sein, wenn die Dicke der Silberschicht an den Rändern von A nicht überall denselben Werth hat. Meist konnte dies dadurch sehr annähernd erreicht werden, dass, bevor der Streifen A durch Kratzen erzeugt wurde, die Silberschicht im durchgehenden Lichte auf ihre Durchsichtigkeit untersucht und der Streifen A dann so angelegt wurde, dass er möglichst nur Stellen gleicher Durchsichtigkeit traf. Daher zeigte auch meist die relative Fransenschiebung δr keine Aenderung längs des Streifens A in einem bestimmten Sinne, sodass einfach das arithmetische Mittel der an den sämtlichen (etwa 20) vorhandenen Fransen gefundenen Werthe für δr genommen wurde, um A_1 aus der Formel (5) zu gewinnen. — An einer Platte zeigte sich eine Aenderung von δr längs A in einem bestimmten Sinne, und da auch die weiter unten zu besprechende Messung der Dicke l der Silberschicht eine Aenderung derselben längs A in bestimmten Sinne ergab, so wurde A_1 nach der Formel (5) für

jede Stelle der Platte besonders berechnet aus der dort vorhandenen Dicke l_2 der Silberschicht und dann erst aus diesen Resultaten das Mittel genommen. — Wenn übrigens die Dicke der Silberschicht nicht sehr erheblich variirt, so führt dies letztere Verfahren zu demselben Resultate für Δ_{12} , als das vorhin geschilderte, welches weit bequemer ist und nach welchem Δ_{12} aus dem Mittel der Beobachtungen über δr und dem Mittel der Beobachtungen über die Dicke l_2 der Silberschicht gewonnen wird.

Um die Anzahl der Beobachtungen, und damit ihre Zuverlässigkeit zu erhöhen, wurden auf jeder versilberten Glasplatte mehrere Streifen A , meist deren drei, hergestellt und an ihnen allen die Messungen vorgenommen.

Ein Beispiel mag den Gang der Beobachtungen verdeutlichen. In der Tabelle bedeuten r die Einstellungen der Mikrometerschraube des Fernrohrs auf die 25 Fransen innerhalb des Streifens A , deren Ordnungsnummer durch die in der ersten Columnne stehenden Zahlen 1 bis 25 angegeben ist. r_0 und r_u bedeuten die Einstellungen auf die ausserhalb A verlaufenden Fransen an dem oberen und unteren Rande von A , r' das arithmetischen Mittel beider Werthe r_0 und r_u . Ferner bedeutet Dr resp. Dr' die Differenz der Einstellungen auf zwei successive Fransen innerhalb, resp. ausserhalb des Streifens A , auf welche Distanz also die Dicke des zwischen beiden Platten liegenden Luftkeils um $\frac{1}{2}\lambda$ zunimmt. Der Luftkeil wurde dicker nach derjenigen Seite der Plattencombination, der grössere Werthe der Mikrometerschraube entsprechen, was daran erkannt werden konnte, dass die Distanz der Interferenzfransen zunahm, wenn man die Platten an der betreffenden Seite mit dem Finger zusammendrückte. Schliesslich bedeutet δr die relative Fransenverschiebung an den einzelnen Stellen der Plattencombination, d. h. den Quotienten $r' - r : Dr$, wobei der Nenner Dr durch folgende Rechnungsoperationen gewonnen ist: Zunächst wurde aus den Werthen Dr und Dr' der Tabelle das Mittel genommen (9. Columnne der Tabelle), sodann wiederum das Mittel aus zwei solchen Zahlen, welche sich auf drei benachbarte Interferenzfransen beziehen, um Dr an der Stelle des mittelsten dieser drei Fransen, für welche Stelle man δr berechnen will,

zu erhalten. Diese Mittelwerthe von Dr sind in der 10. Columnne der Tabelle, welche mit $(Dr)_m$ überschrieben ist, enthalten.

Vor dem Zusammensetzen der Glasplatten wurden die Reflexionsconstanten des Silberbelags nach der Politur untersucht. Bei Beleuchtung mit Natriumlicht, welches unter dem Azimuth 45° gegen die Einfallsebene polarisirt war, ergab sich für den Einfallswinkel 70° eine relative Phasenverzögerung Δ der parallel und senkrecht polarisirten Componente des reflectirten Lichtes zu $\Delta = \pi - 74^\circ 30'$, nach beendigten Versuchen war $\Delta = \pi - 72^\circ 0'$. Ich habe früher¹⁾ für massives Silber, welches möglichst rein durch Schmirgeln gemacht war, Δ zu etwa $\pi - 69^\circ$ erhalten. Dieses zeigt, dass der Silberbelag der Platte nicht stark durch Oberflächenschichten verunreinigt war.

Tabelle I.
Silberschicht Nr. IV. Mittlere Streifen A.

	r	r_o	r_u	r'	$r' - r$	Dr	Dr'	$\frac{Dr + Dr'}{2}$	$(Dr)_m$	δr
1	0,860									
2	1,628	1,740	1,760	1,750	0,122	0,768		0,768		
3	2,398	2,530	2,546	2,538	0,140	0,770	0,788	0,779	0,773	+0,158
4	3,151	3,262	3,314	3,288	0,137	0,753	0,750	0,752	0,765	0,183
5	3,940	4,063	4,047	4,055	0,115	0,789	0,767	0,778	0,765	0,179
6	4,710	4,812	4,848	4,830	0,120	0,770	0,775	0,773	0,775	0,148
7	5,500	5,609	5,648	5,626	0,126	0,790	0,796	0,793	0,783	0,153
8	6,288	6,419	6,431	6,425	0,137	0,788	0,799	0,794	0,793	0,159
9	7,095	7,187	7,245	7,216	0,121	0,807	0,791	0,799	0,797	0,172
10	7,900	8,060	8,054	8,057	0,157	0,805	0,841	0,823	0,811	0,149
11	8,710	8,881	8,841	8,861	0,151	0,810	0,804	0,807	0,815	0,193
12	9,520	9,639	9,649	9,644	0,124	0,810	0,783	0,796	0,801	0,187
13	10,360	10,529	10,480	10,504	0,144	0,840	0,860	0,850	0,823	0,150
14	11,161	11,319	11,283	11,301	0,140	0,801	0,797	0,799	0,824	0,175
15	11,977	12,095	12,089	12,092	0,115	0,816	0,791	0,803	0,801	0,175
16	12,798	12,928	12,930	12,929	0,131	0,821	0,837	0,829	0,816	0,141
17	13,634	13,774	13,780	13,777	0,143	0,836	0,848	0,842	0,835	0,157
18	14,452	14,610	14,590	14,600	0,148	0,818	0,823	0,820	0,881	0,172
19	15,263	15,408	15,434	15,421	0,158	0,811	0,821	0,816	0,818	0,181
20	16,110	16,260	16,228	16,244	0,134	0,847	0,823	0,835	0,825	0,191
								0,846	0,846	0,158
Mikrometer zurückgedreht.										
20	0,960									
21	1,818	1,980	1,940	1,960	0,142	0,858		0,858		
22	2,655	2,825	2,840	2,832	0,177	0,837	0,872	0,854	0,856	0,166
23	3,494	3,640	3,658	3,649	0,155	0,839	0,817	0,828	0,841	0,210
24	4,349	4,460	4,506	4,483	0,134	0,855	0,834	0,844	0,836	0,185
25	5,206	5,205	5,378	5,341	0,135	0,857	0,858	0,857	0,850	0,157
									0,857	0,158

1) P. Drude, Wied. Ann. **39**. p. 513. 1890.

Das Mittel für δr ergibt sich aus diesen Beobachtungen zu $+0,1690$. — Nimmt man das Mittel aus sämtlichen beobachteten $r' - r$ (0,1378), ferner das Mittel aus sämtlichen $D r$ und $D r'$ (0,8124), und dividirt beide Grössen in einander, so erhält man $\delta r = 0,1692$. Diese einfachere Berechnungsweise kann also an Stelle der complicirteren in Tabelle I eingeschlagenen treten, wenn der Fransenabstand $D r$ nur wenig längs des Streifens A variirt. Trotzdem sind die Rechnungen immer nach der in Tabelle I eingeschlagenen genaueren Methode durchgeführt.

In derselben Weise wurden noch zwei andere Streifen A der Platte Nr. IV untersucht, sodann die Dicke l_2 der Silberschicht bestimmt, in der unten angegebenen Weise, und schliesslich die Platte wieder gesäubert und mit neuem Silber belegt. Die anderen untersuchten Silberbelegungen habe ich unten bezeichnet mit Silberschicht Nr. I, II, III und V.

3. Zur Messung der Silberdicke l_2 wurde der Silberbelag in Jodsilber verwandelt, welches dann meist eine Newton'sche Farbe zweiter oder dritter Ordnung aufwies. Kennt man den Brechungsexponenten des Jodsilbers, so kann man die Dicke l_2' der Jodsilberschicht aus ihrer Farbe bestimmen; die Dicke l_2 der ursprünglichen Silberschicht wird, falls man die Dichte des Metalls s , die des Jodsilbers s' und das Aequivalentgewicht des Silbers durch Ag , das des Jodsilbers durch $Ag J$ bezeichnet, durch die Formel gegeben:

$$(6) \quad l_2 = l_2' \frac{s'}{s} \frac{Ag}{Ag J}.$$

Unter Zugrundelegung der Werthe¹⁾: $s' = 5,6$; $s = 10,5$; $Ag = 108$; $Ag J = 235$; wird $l_2 = 0,245 \cdot l_2'$.

Die Dicke der durchsichtigen Jodsilberschicht wird aber nicht mit genügender Genauigkeit allein aus ihrer Farbe im reflectirten Lichte bestimmt, sondern besser in der Weise, dass wiederum über die Glasplatte, welche den Jodsilberüberzug besitzt, eine andere Glasplatte gelegt wird, ganz ähnlich, wie es in § 2 beschrieben ist, sodass eine keilförmige Luftschicht zwischen beiden Platten sich befindet, deren Kante senkrecht liegt zum Streifen A , der von Jodsilber frei ist.

1) Eine sehr genaue Kenntniss der Werthe von s' und s ist nicht nothwendig, da A_{12} sich nach (5) nur wenig ändert bei Aenderungen von s' resp. s .

Bei Betrachtung in homogenem reflectirten Lichte erscheint wiederum die Plattencombination von Interferenzfransen durchgezogen, welche an den Rändern des Streifens A einen Sprung machen (vgl. Fig. 1). Aus der Grösse dieses Sprunges kann die Dicke der Jodsilberschicht sehr genau ermittelt werden. Die relative Fransenschiebung wurde in genau derselben Weise mikrometrisch gemessen, wie es im § 2 beschrieben ist.

Diese Methode zur Dickenbestimmung ist ganz ähnlich der von Wiener in Wied. Ann. 31, p. 629 angewandten. Sie unterscheidet sich von ihr nur darin, dass homogenes Licht angewandt wird, anstatt weissen Lichtes, welches nach der Reflexion spectral gelegt wird, und ausserdem unterscheidet sich noch die von mir angewandte Art der Berechnung der Dicke der Jodsilberschicht aus der relativen Fransenschiebung von der von Wiener angewandten Art. Wenn nämlich die Lichtreflexion nur an der Vorderfläche der Jodsilberschicht eintritt, so ist die relative Fransenschiebung δr der Dicke z' des Jodsilbers proportional. Dies findet aber nicht mehr statt, wenn, wie es streng genommen in Wirklichkeit eintritt, auch die Hinterfläche der Jodsilberschicht Licht reflectirt, da der Brechungsexponent des Jodsilbers wesentlich von dem des Glases abweicht, sodass mehrfache Reflexionen im Innern der Jodsilberschicht zu berücksichtigen sind. Die nöthigen Rechnungen sind weiter unten im „theoretischen Theil“ mitgetheilt, hier will ich nur das Resultat der Rechnungen angeben, weil dasselbe zur Auswerthung der Beobachtungen nothwendig ist.

Der Brechungsexponent der Glasplatte, welche zur Versilberung benutzt wurde und daher auch die Jodsilberschicht trug, hatte den Werth 1,50 für Natriumlicht. Es wurde nun zur Ermittlung des Brechungsexponenten der Jodsilberschicht die Platte in einen durch zwei Glasfenster geschlossenen Trog gethan, der mit Benzol vom Brechungsexponenten 1,50 für Natriumlicht angefüllt wurde. Die Glasfenster bildeten einen geeigneten Winkel miteinander (nahe an 80°). Der Brechungsexponent der Jodsilberschicht gegen Benzol ergab sich einfach aus seinem Polarisationswinkel φ (nach dem Gesetz $n = \tan \varphi$), da unter diesen Umständen das Jodsilber auf der Vorder- und Hinterfläche von einem Medium des Brechungsexponenten 1,50 umgeben war.

Die Messung wurde auf dem Tischchen eines Spectro-

meters vorgenommen und aus dem in Luft gemessenen Einfallswinkel der in Benzol stattfindende aus dem beobachteten Keilwinkel des Troges berechnet. Es ergab sich so aus zwei Versuchen $\varphi = 55^{\circ}5'$ und $55^{\circ}15'$ und daraus im Mittel als Brechungsexponent des Jodsilbers gegen Benzol $\operatorname{tg} \varphi = 1,43$. Daraus folgt als Brechungsexponent n_2' des Jodsilbers gegen Luft für Natriumlicht

$$n_2' = 2,15.$$

(Wernicke hat 2,18 angegeben.)

Unter Zugrundelegung dieses Werthes für n_2' ist in der im theoretischen Theil näher angegebenen Weise folgende Tabelle II berechnet, welche für die in der ersten Columnne angegebenen Dicken l_2' der Jodsilberschicht die relative Fransenverschiebung δr ergibt. δr ist positiv gerechnet, wenn die Fransen innerhalb des von Jodsilber freien Streifens A an dünneren Stellen des zwischen beiden Glasplatten befindlichen Luftkeils liegen, als die ausserhalb A liegenden Fransen. λ bedeutet die Wellenlänge des Natriumlichtes in Luft, d. h. die Länge $589 \cdot 10^{-6}$ mm. In der dritten Columnne sind die Newton'schen Farben angegeben, welche (nach Quincke) die Jodsilberschicht im senkrecht reflectirten weissen Lichte besitzen muss. Die vierte Columnne bezeichnet die Ordnungsnummer der Newton'schen Farben.

Tabelle II.

Abhängigkeit der relativen Fransenverschiebung δr von der Dicke l_2' der Jodsilberschicht.

l_2'/λ	δr	Farbe	
0,000	+ 0,000	Schwarz	I. Ordnung
0,013	+ 0,069		
0,026	+ 0,118	Eisengrau	
0,039	+ 0,150	Lavendelgrau	
0,052	+ 0,170		
0,065	+ 0,185	Graublau	
0,078	+ 0,199	Klares Grau	
0,091	+ 0,211		
0,103	+ 0,222	Grünlich Weiss	
0,116	+ 0,233	Strohgelb	
0,129	+ 0,244	Lebhaftes Gelb	
0,142	+ 0,255		
0,155	+ 0,267	Braungelb	
0,168	+ 0,280		
0,181	+ 0,295	Röthlich Orange	
0,194	+ 0,316	Warmes Roth	
0,207	+ 0,348	Tieferes Roth	

λ'/λ	δr	Farbe	
0,220	+ 0,896	Purpur	} II. Ordnung
0,233	+ 0,466	Indigo	
0,246	— 0,464		
0,259	— 0,416	Himmelblau	
0,272	— 0,884		
0,285	— 0,862	Grünlich Blau	
0,298	— 0,848	Grün	
0,311	— 0,834		
0,324	— 0,822	Helleres Grün	
0,336	— 0,814	Gelblich Grün	
0,349	— 0,802	Grünlich Gelb	
0,362	— 0,290	Reines Gelb	
0,375	— 0,280	Orange	
0,388	— 0,268		
0,401	— 0,254	Röthlich Orange	
0,414	— 0,240		
0,427	— 0,218	Dunkel Violettroth	
0,440	— 0,186		
0,458	— 0,198	Hell bläul. Violett	} III. Ordnung
0,466	— 0,068	Indigo	
0,479	+ 0,002		
0,492	+ 0,050	Blau (grünlich)	
0,505	+ 0,082		
0,518	+ 0,104	Meergrün	
0,531	+ 0,118		
0,544	+ 0,182	Glänzend Grün	
0,557	+ 0,144		
0,570	+ 0,154	Grünlich Gelb	
0,583	+ 0,166	Fleischfarbe	
0,596	+ 0,178		
0,609	+ 0,188	Carminroth	
0,622	+ 0,200		
0,635	+ 0,214	Matt Purpur	
0,648	+ 0,228	Violett Grau	
0,661	+ 0,250	Graublau	} IV. Ordnung
0,674	+ 0,282	Matt Meergrün	
0,687	+ 0,330	Bläulich Grün	
0,700	+ 0,400		
0,713	+ 0,470	Schön hellgrün	
0,726	— 0,482		
0,739	— 0,450		
0,752	— 0,428		
0,765	— 0,414	Hell graugrün	
0,778	— 0,400		
0,791	— 0,388	Grau, fast Weiss	
0,804	— 0,376	Fleischroth	
0,817	— 0,366		
0,830	— 0,356		
0,843	— 0,344		

$\lambda/2$	δr	Farbe	
0,856	— 0,332	Matt Blaugrün	V. Ordnung
0,869	— 0,318		
0,882	— 0,304		
0,895	— 0,282		
0,908	— 0,250		
0,921	— 0,202		
0,934	— 0,132		
0,947	— 0,062		
0,960	— 0,014		
0,973	+ 0,018		
0,986	+ 0,040	Matt Fleischroth	
0,999	+ 0,054		
1,012	+ 0,068		

Die Tabelle lehrt, dass grade wie es empfindliche Newton'sche Farben gibt, welche sich stark ändern, wenn die Dicke einer dünnen Schicht nur sehr wenig sich ändert, auch empfindliche Dicken der Jodsilberschicht vorhanden sind, bei denen die relative Fransenverschiebung δr sich stark ändert, wenn die Dicke l_2 nur wenig variirt. Dies geht noch deutlicher aus einer graphischen Darstellung der Tabelle II hervor, welche in der Fig. 2 angedeutet ist. In dieser bedeuten die drei verticalen schwarzen Linien drei aufeinanderfolgende Interferenzfransen an den Stellen der Plattencombination, auf welchen sich Jodsilber befindet, d. h. ausserhalb eines Streifens *A*, während die krummen schwarzen Linien darstellen die relative Lage der Interferenzfransen auf dem vom Jodsilber nicht bedeckten Streifen *A* gegenüber den ersteren Interferenzfransen. Dabei ist angenommen, dass die Dicke l_2' der Jodsilberschicht continuirlich vom unteren Ende der Zeichnung zum oberen wächst, die Dicke des zwischen den Glasplatten befindlichen Luftkeils, welche zu den Interferenzfransen Anlass gibt, von der linken Seite der Figur nach der rechten hin zunimmt. — Man erkennt, dass die empfindlichen Dicken anfangs ungefähr mit den Uebergangsstellen der verschiedenen

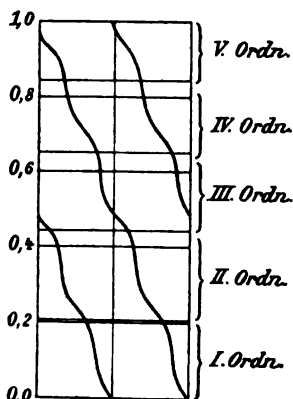


Fig. 2.

Ordnungen der Newton'schen Farben zusammenfallen; aus der Tabelle ergeben sich die genaueren Werthe der empfindlichsten Dicken zu:

$$\frac{l_2'}{\lambda} = 0,000; 0,233; 0,466; 0,700; 0,934.$$

Diese empfindlichen Dicken sind natürlich zur Ermittlung eines genauen Werthes der Reflexionsverzögerung Δ_{12} besonders günstig, weil sie eine möglichst genaue Bestimmung der Jodsilberdicke l_2' , daher auch der Silberdicke l_2 gestatten.

Die Anwendung der Tabelle ist nun einfach die, dass man in gleicher Weise, wie es oben im § 2 für die Silberbelegung angegeben ist, auch für die Jodsilberschicht δr als Mittel aus zahlreichen Beobachtungen bestimmt und dann aus der Tabelle II die zugehörigen Werthe l_2'/λ entnimmt, wobei die im weissen Lichte erscheinende Farbe der Jodsilberschicht keinen Zweifel bei der Wahl zwischen mehreren Werthen l_2'/λ übrig lässt, welche zu demselben δr gehören. Dieser Werth l_1'/λ wird mit 0,49 multiplicirt, um $2l_2/\lambda$ zu erhalten, und dann nach Formel (5) $\Delta_{12} - \Delta_{10}$ berechnet.

So ergab sich für die im § 2 speciell angeführte Platte IV δr nach Verwandlung in Jodsilber zu + 0,0513. Da die Jodsilberschicht im reflectirten weissen Lichte blau (dritter Ordnung) erschien und nicht roth (fünfter Ordnung), so folgt aus der Tabelle II durch numerische oder graphische Interpolation $l_2'/\lambda = 0,492$. Daher ist $2l_2/\lambda = 0,49 \cdot 0,492 = 0,241$. Da sich nach Tabelle I für die Silberbelegung δr zu + 0,169 ergeben hatte, so folgt nach Formel (5) für diese Platte:

$$\frac{\Delta_{12} - \Delta_{10}}{2\pi} = 0,169 - 0,241 = - 0,072.$$

Die Tabelle II ist von allgemeinem Nutzen für alle Versuche, bei denen es auf die Dickenbestimmung einer auf Glas befindlichen Silberschicht ankommt. Die Tabelle muss nur etwas geändert werden, wenn der Brechungsexponent der Glasunterlage von 1,5 stark abweicht. In welcher Weise dies zu geschehen hat und wie man sich für jeden speciellen Fall eine geeignete Tabelle berechnen kann, ist aus dem „theoretischen Theil“ zu ersehen.

Ich habe die Aussagen der Tabelle II in Wirklichkeit stets bestätigt gefunden, d. h. es ergaben sich zu jeder

Newton'schen Farbe einer Jodsilberschicht die in der Tabelle angegebenen Werthe δr der relativen Fransenverschiebung. Speciell konnte ich auch constatiren, dass, wenn man sich eine schwach keilförmige Jodsilberschicht herstellte, indem die Glasplatte im Versilberungsbade geeignet geneigt aufgestellt wurde, dann bei denjenigen Newton'schen Farben, welche den sogenannten empfindlichen Dicken entsprechen, die Fransenverschiebung viel schneller mit der Dicke der Jodsilberschicht variierte, als bei den zwischenliegenden unempfindlichen Farben.

4. *Die Resultate der Beobachtungen.* In der angegebenen Weise wurde an mehreren Silberschichten die Phasenänderung durch Reflexion gemessen. Die Resultate sind in der Tab. III enthalten, in welcher auch die Dicke l_2 der angewandten Silberschicht angegeben ist. — Für die Schicht I trat die in § 2 auf p. 602 beschriebene complicirtere Berechnungsmethode in Kraft, da bei dieser Silberschicht sich ihre Dicke merkbar in einem Sinne längs des Streifens A änderte, während bei den übrigen Platten mit den Mittelwerthen der Fransenverschiebungen δr gerechnet ist, um Δ_{12} zu erhalten.

Tabelle III.

Silberschicht	$l_{2/\lambda}$	$\frac{\Delta_{12} - \Delta_{10}}{2\pi}$
I	0,111	— 0,0828
II	0,145	— 0,1294
III	0,073	— 0,0732
IV. { Streifen A_1	0,1176	— 0,0942
„ A_2	0,1202	— 0,0714
„ A_3	0,1220	— 0,0700
V. { Streifen A_1	0,1415	— 0,0980
„ A_2	0,1350	— 0,0960
„ A_3	0,1352	— 0,0814

$$\text{Mittel: } \frac{\Delta_{12} - \Delta_{10}}{2\pi} = - 0,0884.$$

Die Abweichungen für Δ_{12} , welche die verschiedenen Silberschichten oder die verschiedenen Streifen derselben Silberschicht vom Mittelwerth aufweisen, werden mehr durch Beobachtungsfehler, besonders bei der Dickenbestimmung, ver-

ursacht sein, als durch wirklich verschiedene physikalische Eigenschaften des Silbers, die Oberbeck¹⁾ hinsichtlich des electrischen Leitungsvermögens beim Silber gefunden hat. Denn durch das Poliren mit dem Lederlappen werden alle Silberschichten in stabile Modificationen übergeführt sein, und daher konnte ich auch nicht eine Aenderung von Δ_{12} im Laufe der Zeit (2—3 Tage) constatiren. — Geringe Beobachtungsfehler können schon ziemlich bedeutenden Einfluss auf das Resultat für Δ_{12} gewinnen, weil sich dasselbe als Differenz zweier Beobachtungen (der Dicke der Silberschicht und der relativen Streifenverschiebung) darstellt. Wenn z. B. bei der Silberschicht IV, Streifen A_3 (mittlerer Streifen) die relative Fransenverschiebung δr an der Silberschicht etwas zu klein bestimmt wäre, z. B. zu 0,159 anstatt 0,169, ferner die relative Fransenverschiebung an der Jodsilberschicht etwas zu gross gemessen wäre, z. B. zu 0,061 anstatt zu 0,051, so würde aus der Tabelle II die Dicke der Jodsilberschicht folgen zu: $l^2 = \lambda \cdot 0,496$, die doppelte Dicke der Silberschicht daher zu $2l_2 = \lambda \cdot 0,243$, und folglich $\Delta_{12} - \Delta_{10}/2\pi$ zu $-0,084$ anstatt, wie in der Tabelle III angegeben ist, zu $-0,071$.

Immerhin kann der Mittelwerth $-0,088$ wohl bis auf etwa 5 Einheiten der dritten Decimale als sicher gelten.

Es ist nun die Phasenbeschleunigung Δ_{10} an der Grenze Luft—Glas gleich π , wenn man sich des Fresnel'schen Lichtvectors bedient (electrische Kraft der electromagnetischen Lichttheorie), dagegen gleich Null, wenn man sich des Neumann'schen Lichtvectors bedient (magnetische Kraft).

Daher folgt für den Fresnel'schen Vector bei der Reflexion an Silber in Luft eine Beschleunigung Δ_{12} von 0,412 Wellenlängen, für den Neumann'schen Vector dagegen eine Verzögerung von 0,088 Wellenlängen.

Die von anderen Beobachtern erhaltenen Zahlen stimmen mit diesen Angaben in roher Weise überein. Quincke²⁾ fand in der Nähe senkrechter Incidenz (10—30°) eine Beschleunigung (des Fresnel'schen Vectors) von 0,3 bis 0,4 Wellenlängen,

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 46. p. 265; 47. p. 353. 1892.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 142. p. 192. 1872.

Glan¹⁾ für rothes Licht eine Verzögerung (des Neumann'schen Vectors) von 0,109 Wellenlängen bei 20° Einfallswinkel.

B. Phasenänderung bei der Reflexion an der Grenze Glas —
massives Silber.

5. *Die Methode* war folgende: Eine Glasröhre wurde in eine sehr grosse Kugel so dünn ausgeblasen, dass sie im reflectirten weissen Lichte Newton'sche Farben hoher (6. und 7.) Ordnung zeigte oder nur um ein Geringes dicker war. Im reflectirten Natriumlicht war die ganze Kugel von unregelmässig gezackten, schwarzen Interferenzfransen durchzogen. Es wurden Stellen auf der Kugel ausgesucht, an welchen die Interferenzfransen möglichst gerade und äquidistant verliefen und an diesen Plättchen von etwa 1 cm² Grösse ausgebrochen. Diese wurden auf einer Seite so dick versilbert, dass die Silberschicht nicht, oder nur sehr wenig durchsichtig war, und dann das Silber innerhalb eines schmalen, etwa 1 mm breiten Streifens *A*, der senkrecht zu den im Natriumlicht sichtbaren Interferenzfransen verlief, durch Kratzen mit einem Messer wieder entfernt. Dieses Kratzen musste sehr vorsichtig geschehen, weil dabei oft das dünne Glashäutchen zerbrach. Wenn man es auf weiches Leder legt, so gelingt meist die Operation, ohne Sprünge im Glashäutchen hervorzurufen. — Das so präparirte Glashäutchen wurde dann mit der Glasseite dem Kathetometerfernrohr gegenübergestellt und wiederum nach der oben beschriebenen Methode die relative Fransenverschiebung der bei Natriumbeleuchtung sichtbaren Interferenzfransen gemessen, welche an den Rändern des Streifens *A* Sprünge machen. Dass das Glashäutchen nicht ganz eben war, störte die Beobachtung nicht.

Diese Methode ist der von Wernicke²⁾ und Wiener³⁾ angewandten ähnlich, sie unterscheidet sich dadurch, dass homogenes Licht angewandt wurde und nicht weisses Licht, welches nach der Reflexion spectral zerlegt wird. Man erreicht dadurch den Vortheil, dass man frei ist von dem Einfluss der Dispersionerscheinungen, d. h. von der Abhängigkeit der durch

1) P. Glan, Wied. Ann. 7. p. 655. 1879.

2) W. Wernicke, Pogg. Ann. 159. p. 198. 1876.

3) O. Wiener, Wied. Ann. 31. p. 647. 1887.

Reflexion herbeigeführten Phasenänderung von der Farbe des angewandten Lichtes.

Diese Bestimmung der Phasenänderung Δ_{02} bei der Reflexion an der Grenze Glas—Silber ist insofern bequemer und genauer, als die vorhin beschriebene Bestimmung der Phasenänderung Δ_{12} bei der Reflexion an der Grenze Luft—Silber, als man nur eine Messung vorzunehmen nöthig hat, nämlich die relative Fransenverschiebung δr , während man die Dicke der reflectirenden Silberschicht nicht zu messen braucht.

Nennt man die Medien Luft, Glas, Silber, resp. Luft, Glas, Luft 1, 0, 2, resp. 1, 0, 1, so treten nach denselben Ueberlegungen, wie sie oben im § 1 angestellt sind, innerhalb des Streifens A Interferenzfransen auf bei einer Dicke l_0 des Glaskeils, die sich ergibt aus:

$$(7) \quad \Delta_{10} - \left(\Delta_{01} - 2\pi \frac{2l_0}{\lambda_0} \right) = \pi, 3\pi, 5\pi \dots,$$

wobei λ_0 die Wellenlänge des Natriumlichtes im Glase bedeutet ($\lambda_0 = \lambda : n_0$), ausserhalb des Streifens A treten dagegen Interferenzfransen auf bei dicken l'_0 des Glaskeils, welche sich ergeben aus:

$$(8) \quad \Delta_{10} - \left(\Delta_{02} - 2\pi \frac{2l'_0}{\lambda_0} \right) = \pi, 3\pi, 5\pi \dots$$

Durch Subtraction beider Gleichungen (7) und (8) gewinnt man:

$$(9) \quad \frac{\Delta_{02} - \Delta_{01}}{2\pi} = 2 \frac{l'_0 - l_0}{\lambda_0}.$$

Nun ist auch hier wiederum $l_0 = \varepsilon r$, $l'_0 = \varepsilon r'$, falls ε ein Proportionalitätsfactor und r , r' die Mikrometereinstellungen auf die Fransen innerhalb A und ausserhalb A bedeuten.

Stellt man das Mikrometer auf zwei einanderfolgende Fransen des Streifens A ein und nennt den Zuwachs der Mikrometerangaben $D r$, so nimmt die Dicke l_0 dabei um $\frac{1}{2} \lambda_0$ zu, es ist also $\frac{1}{2} \lambda_0 = \varepsilon \cdot D r$. Daher wird auch hier

$$(9') \quad \frac{l'_0 - l_0}{\lambda_0} = \frac{1}{2} \frac{r' - r}{D r} = \frac{1}{2} \delta r,$$

falls δr die relative Fransenverschiebung bedeutet, und nach (9) ist:

$$(10) \quad \frac{A_{02} - A_{01}}{2\pi} = \delta r.$$

δr ist positiv zu rechnen, falls die Fransen innerhalb des Streifens A an dünneren Stellen des Glashäutchens liegen, als die Fransen ausserhalb A .

6. *Der Sinn der Dickenänderung des Glashäutchens* ist nicht so einfach zu constatiren, als der Sinn der Dickenänderung eines zwischen zwei Platten befindlichen Luftkeils, weil man nicht durch Druck mit dem Finger oder einer Schraube den Keilwinkel beim Glashäutchen beliebig verändern kann. Es wurde deshalb folgender Weg eingeschlagen:

Auf das Tischchen eines Spectrometers wurden zwei verticale Spaltöffnungen aufgestellt, welche bei Beobachtung mit einem auf den verticalen Spalt eines Kollimaterrohres eingestellten Fernrohr eine Frauenhofer'sche Beugungsfigur hervorriefen. Es wurde das Fadenkreuz des Fernrohres auf die mittelste Beugungsfranse eingestellt und sodann das Glashäutchen, welches im Streifen A den Durchgang des Lichtes gestattete, mit horizontal liegendem Streifen A vor oder hinter die beiden Beugungsspalten geschoben. Dadurch wurden die Beugungsfransen abgelenkt, und zwar nach derjenigen Seite (auch im Fernrohr gesehen), nach welcher das Glashäutchen an Dicke zunimmt. Diese Seite wurde dann durch irgend ein Merkmal auf dem Häutchen selbst bezeichnet.

7. *Die Resultate der Beobachtungen.* Ein Beispiel mag wiederum ein Bild von der Genauigkeit der Beobachtungen geben. Es haben r , r_0 , r_u , r' , Dr und Dr' dieselben Bedeutungen wie in Tabelle I. Zur Berechnung der relativen Fransenverschiebung δr ist die bequemere Methode eingeschlagen, indem δr als Quotient der beobachteten Mittelwerthe $r' - r$ und Dr , resp. Dr' berechnet ist. Diese Methode führt ja, wie oben (p. 605) constatirt ist, zu nahe denselben Resultaten, wie die strengere in Tabelle I eingeschlagene Berechnungsmethode.

Tabelle IV.
Silberschicht V'.

	r	r_0	r_u	r'	$r' - r$	$D r$	$D r'$
1	0,605						
2	1,028	0,817	0,970	0,893	0,133	0,421	
3	1,492	1,250	1,375	1,312	0,180	0,466	0,419
4	1,941	1,723	1,817	1,770	0,171	0,449	0,458
5	2,441	2,211	2,305	2,258	0,183	0,500	0,488
6	2,920	2,745	2,762	2,753	0,167	0,479	0,495
7	3,439	3,262	3,271	3,267	0,172	0,519	0,514
8	3,955	3,806	3,784	3,795	0,160	0,516	0,528
9	4,487	4,342	4,333	4,337	0,150	0,532	

Mittel: 0,165 | 0,485 | 0,484

$$\delta r = + 0,340.$$

δr ist positiv, weil die Fransen innerhalb A nach der dünneren Seite der Glashaut abgelenkt waren gegenüber den Fransen ausserhalb A .

In der angegebenen Weise sind sieben verschiedene Silberschichten untersucht. Auf jeder war ein Streifen A angebracht, nur die Schicht III' enthielt deren vier. Die in Tabelle V angegebene Zahl bei III' bezieht sich auf den aus allen vier Streifen erhaltenen Mittelwerth

Tabelle V.

Silberschicht	$D r$	δr
I'	0,666	0,377
II'	0,400	0,388
III'	0,628	0,372
IV'	0,940	0,387
V'	0,485	0,340
VI'	0,560	0,367
VII'	0,371	0,298

$$\text{Mittelwerth: } \frac{A_{02} - A_{01}}{2\pi} = \delta r = + 0,365.$$

Bei der Berechnung des Mittelwerthes ist die Zahl der Schicht III' mit dem vierfachen Gewicht eingeführt, weil sie vier beobachtete Streifen A enthielt, während an den übrigen Schichten nur ein Streifen A benutzt war.

Die Uebereinstimmung der Zahlen der Tabelle ist in Anbetracht der Herstellungsart des Glashäutchens noch leidlich

gut zu nennen. Der Mittelwerth von δr mag etwa auf eine Einheit der zweiten Decimale sicher sein. — Die Tabelle V lehrt, dass δr vom Fransenabstand $D r$, d. h. vom Keilwinkel des Glashäutchens, nicht merkbar abhängt.

Da für den Fresnel'schen Vector $\Delta_{01} = 0$ ist, so ergibt sich, dass derselbe bei der Reflexion an der Grenze Glas—Silber eine Beschleunigung Δ_{02} von 0,365 Wellenlängen erfährt, der Neumann'sche Vector dagegen eine Beschleunigung von 0,865, oder — was dasselbe ist — eine Verzögerung von 0,135 Wellenlängen, da für ihn $\Delta_{01} = \pm \pi$ ist.

8. *Der Vergleich mit den Resultaten anderer Beobachter* zeigt Folgendes: Wernicke und Wiener haben eine dünne theilweise mit Silber belegte Glas- resp. Glimmerplatte mit weissem Lichte beleuchtet und das reflectirte Licht spectral zerlegt. Das Spectrum zeigte sich von Interferenzfransen durchzogen, welche an der Grenze der Silberbelegung einen Sprung machten. Nach Wernicke ist die relative Fransenverschiebung etwa 0,25, und zwar sind die Interferenzfransen auf dem Silberbelag um diese Grösse gegen die Interferenzfransen auf den unbelegten Stellen nach dem blauen Ende des Spectrums zu verschoben.

Wie nun die Formeln (7) und (8) lehren, ist, abgesehen von den Werthen Δ_{10} , Δ_{01} , Δ_{02} , nur der Werth des Quotienten $l_0 : \lambda_0$, d. h. der Werth des Verhältnisses der Dicke der Glashaut zu der Wellenlänge des angewandten Lichtes, maassgebend für die Lage einer Interferenzfranse. Bei der von mir benutzten Anordnung ist l_0 variabel und λ_0 constant, bei der von Wernicke und Wiener benutzten Anordnung ist umgekehrt l_0 constant und λ_0 variabel. Da es aber nur auf den Quotienten $l_0 : \lambda_0$ ankommt bei der Lage einer Interferenzfranse, so erkennt man, dass eine Verschiebung derselben bei der Wernicke'schen Anordnung nach dem blauen Ende des Spectrums zu, d. h. nach kleinerem λ_0 zu, entsprechen muss einer Verschiebung der Interferenzfranse bei meiner Anordnung nach den dickeren Stellen der Glashaut zu, d. h. nach grösseren l_0 . — Da wir nun (p. 615) δr positiv gerechnet haben, wenn die Interferenzfransen auf dem Silberbelag an dickeren Stellen der Glashaut liegen, als die Fransen innerhalb des silberfreien Streifens A, so werden wir dement-

sprechend die von Wernicke gefundene relative Fransenverschiebung positiv nennen müssen, da die Fransen des Silberbelags nach dem blauen Ende zu gegen die Fransen der unbelegten Stellen verschoben sind.

Das Resultat Wernicke's stimmt also qualitativ mit dem von mir gefundenen $\delta r = + 0,365$, sein Werth ist allerdings numerisch kleiner; vielleicht kann dies dadurch veranlasst sein, dass, wie Wernicke angibt, seine Silberschichten durchsichtig waren, und daher, falls sie hinreichend dünn gewesen sind, noch nicht die Eigenschaften massiven Silbers besaßen. Nach Wiener sind die Interferenzfransen eines mit dickem Silber belegten Glimmerblättchens um im Mittel 0,65 Fransenbreiten gegen die Fransen der unbelegten Stellen verschoben und zwar nach dem rothen Ende des Spectrums zu. Sie sind also um 0,35 Fransenbreite nach dem blauen Ende des Spectrums verschoben, es würde also nach Wiener $\delta r = + 0,35$ sein. Diese Zahl stimmt sehr gut mit dem von mir erhaltenem Werthe; es ist allerdings zu berücksichtigen, dass beide Werthe (der Wiener'sche und der meinige) deshalb nicht direct vergleichbar sind, weil Wiener Glimmer verwendete, während ich Glas benutzte ($n_0 = 1,50$). Aus der unten im theoretischen Theile mitgetheilten Formel (41) ergibt sich, dass der hierdurch hervorgebrachte Unterschied in δr nicht sehr gross sein kann. Nach der Theorie folgt nämlich für Glas—Silber $\delta r = + 0,377$. für Glimmer—Silber, wenn man als mittleren Brechungsexponenten des Glimmers für Natriumlicht die Zahl 1,57 annimmt, $\delta r = + 0,371$; also müsste in der That bei der Reflexion im Glimmer an Silber δr etwas kleiner sein, als bei der Reflexion in Glas an Silber.

9. *Eine Untersuchung auf Oberflächenschichten* zwischen dem Silber und dem Glase wurde in der Weise vorgenommen, dass an drei gleichseitigen Glasprismen je eine Seite versilbert wurde und dann die Reflexionsparameter bei dem Einfallswinkel 60° an der Grenze Glas—Silber ermittelt wurden für Natriumlicht, welches linear unter dem Azimuth 45° gegen die Einfallsebene polarisirt war. — Die Reflexionsparameter (Azimuth ψ der wiederhergestellten Polarisation und relative Phasenänderung Δ der senkrecht und der parallel zur Einfallsebene polarisirten Componente des reflectirten Lichtes)

müssen sich für die Grenze Glas—Silber berechnen lassen aus den Werthen, welche an der Grenze Luft—Silber beobachtet werden, falls störende Oberflächenschichten fehlen. Die Existenz derselben kann man also prüfen, indem man zunächst die Reflexionsparameter für Luft—Silber an möglichst reiner Silberoberfläche beobachtet, dann daraus die Reflexionsparameter für die Grenze Glas—Silber berechnet, und dieses Resultat mit den beobachteten Werthen der letzteren vergleicht. Besonders muss das Vorhandensein einer Oberflächenschicht den Werth von Δ beeinflussen.¹⁾

Besonders bequem ist nun die Berechnung der Grösse

$$S = \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi \cdot \operatorname{tg} \frac{1}{2} P,$$

wo φ den Einfallswinkel bezeichnet und P eine Hilfsgrösse ist; welche defnirt ist durch:

$$\cos P = \cos \Delta \sin 2 \psi,$$

wobei ψ und Δ die Reflexionsparameter sind. Die Grösse S muss nämlich ²⁾ vom Einfallswinkel unabhängig und umgekehrt proportional dem Brechungsexponenten desjenigen Mediums sein, in welchem das Licht einfällt, um dann am Metall reflectirt zu werden.

Es ergab sich nun an den Rückflächen der Silberbelegungen der Prismen, nachdem sie mit einem reinen Lederlappen polirt waren, in Luft für $\varphi = 70^\circ$ im Mittel:

$$\Delta = \pi - 69^\circ 6', \quad 2 \psi = 85^\circ 58', \quad \text{d. h. } S = 3,74.$$

Dieses sind auch nahezu die Werthe der Reflexionsparameter, welche ein rein geschmirgelter und polirter Silberspiegel in Luft für $\varphi = 70^\circ$ besitzt.³⁾ Auf der Glasseite der Silberbelegung erhielt ich bei $\varphi = 60^\circ$ folgende Werthe der Reflexionsparameter Δ' und $2 \psi'$:

Tabelle VI.

Prisma	n	Δ'	$2 \psi'$	S'	$S : S'$
Nr. 1	1,531	$\pi - 62^\circ 39'$	$83^\circ 15'$	2,46	1,52
„ 2	1,531	$\pi - 61^\circ 54'$	$82^\circ 48'$	2,46	1,52
„ 3	1,524	$\pi - 61^\circ 51'$	$83^\circ 20'$	2,48	1,51

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **39**. p. 488, 1890.

2) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **36**. p. 544. 547. 1889.

3) P. Drude, Wied. Ann. **39**. p. 513. 1890.

Es bedeutet n den Brechungsexponenten der Glasprismen. Da dieser in der That nahezu gleich ist dem Verhältniss $S:S'$, wo S sich bezieht auf die Reflexion in Luft an Silber, S' auf die Reflexion in Glas an Silber, so ist zu schliessen, dass merkbare Oberflächenschichten nicht zwischen dem Glase und der Silberbelegung vorhanden gewesen sind.

Dieses Resultat ist von Wichtigkeit, weil von Voigt¹⁾ die Wirkung störender Oberflächenschichten vermuthungsweise herangezogen ist, um einen Widerspruch zwischen gewissen Beobachtungen Wiener's und der Theorie zu erklären.

Ich werde unten im „theoretischen Theil“ diesen Widerspruch näher besprechen; jedenfalls geht aus den soeben mitgetheilten Untersuchungen hervor, dass man eine Erklärung nicht auf die Wirkung von so dicken Oberflächenschichten basiren darf, wie sie Voigt vermuthet ($\frac{1}{2}$ Wellenlänge dick), da diese die Reflexionsparameter des Silbers im Glase in erheblicher Weise ändern und die in der Tabelle VI erwiesene Gesetzmässigkeit stören müssten.

C. Phasenänderung bei der Reflexion an der Grenze Luft — dünnes Silber.

10. Es ist ohne weiteres klar, dass die Phasenänderung, welche das Licht bei der Reflexion an einer auf Glas liegenden Silberschicht erleidet, denselben Werth annehmen muss, wie die durch Reflexion am Glase herbeigeführte Phasenänderung, wenn die Silberschicht sehr dünn — sagen wir: unendlich dünn — ist. Es erhebt sich nun die Frage: In welcher Weise variirt die durch Reflexion an einer Silberschicht herbeigeführte Phasenänderung, wenn die Dicke der Schicht allmählich von Null an bis zu grösseren Werthen wächst, speciell: geht die Phasenänderung bei der Dicke Null auf dem kürzesten Wege, d. h. nur durch dazwischenliegende Werthe, in die Phasenänderung an massiven Schichten über oder nicht? — Von vornherein, aus irgend welchen Plausibilitätsgründen, kann man keine Beantwortung dieser Frage geben. Es erscheint vielleicht plausibeler, sie mit „ja“ zu beantworten, doch werden wir unten im „theoretischen Theil“ sehen, dass gerade Ueber-

1) W. Voigt, Wied. Ann. 35. p. 97. 1888.

legungsgründe, nämlich die Theorie, die Frage mit „nein“ beantwortet.

Jedoch soll zunächst besprochen werden, was die Erfahrung hierüber lehrt.

Ich habe zwei sehr dünne Silberschichten nach derselben Methode untersucht, wie sie unter A. §§ 1—4 beschrieben ist. Es unterblieb nur die Politur mit dem Lederlappen, da die Schichten dadurch zu stark verletzt wurden.

Eine solche Silberschicht ergab eine relative Fransenverschiebung von $\delta r = +0,0371$. — Als sie in Jodsilber verwandelt wurde, zeigte sie im reflectirten weissen Lichte Farben der ersten Newton'schen Ordnung. Im reflectirten Natriumlichte ergab sie eine relative Fransenverschiebung von $\delta r = +0,297$. Nach Tabelle II betrug also die Dicke l_2' der Jodsilberschicht $l_2' = 0,182 \cdot \lambda$, daher die doppelte Dicke der Silberschicht $2l_2 = 0,089 \cdot \lambda$ (d. h. $l_2 = 26,3 \cdot 10^{-6}$ mm).

Nach Formel (5) berechnet würde daher folgen:

$$\frac{\Delta_{12} - \Delta_{10}}{2\pi} = -0,052,$$

d. h. kleiner, als für massives Silber.

Für eine andere Silberschicht, deren Dicke zu $28 \cdot 10^{-6}$ mm bestimmt wurde, ergab sich an der Silberschicht $\delta r = +0,005$, d. h.

$$\frac{\Delta_{12} - \Delta_{10}}{2\pi} = -0,090,$$

also etwa ebenso gross, als an massivem Silber. — An einer sehr dünnen Stelle ($l_2 = 12 \cdot 10^{-6}$ mm) betrug $\delta r = +0,04$ für Silber, dagegen nach Verwandlung in Jodsilber $\delta r = +0,205$. Daraus berechnet sich $\Delta_{12} - \Delta_{10}$ zu Null. — Es ist sehr schwer, für sehr dünne Silberschichten auch bei denselben Dicken constante Zahlen zu bekommen, wie auch Wiener l. c. p. 643 angibt.

Ich habe daher bei anderen Versuchen nur auf den Sinn der relativen Fransenverschiebung δr an der Silberschicht geachtet. Die Glasplatte wurde schief in das Silberbad eingetaucht, sodass nach dem Herausnehmen eine keilförmige Silberschicht sich gebildet hatte, deren Dicke allmählich von Null bis zu demjenigen Werthe etwa zunahm, wie sie die in Tabelle III angeführten Silberschichten besaßen. Innerhalb

eines Streifens A , der senkrecht zur Keilkannte der Silberschicht verlief, wurde das Silber fortgewischt und eine Glasplatte in der oben beschriebenen Weise darübergelegt. — Die Plattencombination zeigte an den verschiedenen Stellen des Streifens A eine verschiedene relative Fransenverschiebung δr , was zu erwarten war, da die Silberdicke nicht constant war. Es erwies sich δr beständig als positiv, d. h. die Interferenzfransen innerhalb A lagen überall nach dünneren Stellen des Luftkeils zu, als die Interferenzfransen ausserhalb A . — Für sehr geringe Silberdicken war die relative Fransenverschiebung δr natürlich sehr gering, es konnte aber deutlich constatirt werden, dass an gewissen Stellen der Platte, wo δr positiv, aber sehr klein, z. B. kleiner als $+0,02$ war, doch schon ein Silberbelag von gewisser Dicke vorhanden war. Denn wenn die Platte mit Jod behandelt wurde, so trat an derselben Stelle eine weit grössere, gut messbare positive Fransenverschiebung δr auf, die oft den fünffachen Betrag von dem an der Silberschicht beobachteten Werthe δr besass. Es war also deutlich eine Jodreaction vorhanden. Diese dünne Jodsilberschicht sass meist so fest, dass sie kaum durch Reiben mit einem trockenen Tuche zu entfernen war, während bei der ursprünglichen, sehr dünnen Silberschicht dies meist leicht gelang.

Das von mir erhaltene Resultat, dass δr beständig positiv ist (wenn die Silberdicke nicht zu gross wird), weicht ab von dem Resultat Wiener's, der (l. c. p. 642) für $l_2 = 35 \cdot 10^{-6}$ mm δr zu Null angibt und für $l_2 = 29 \cdot 10^{-6}$ mm δr negativ zu $-0,07$. Während also meine Versuche die oben p. 620 aufgeworfene Frage in bejahendem Sinne beantworten, würden die Wiener'schen Versuchen die entgegengesetzte Antwort geben. Diese Abweichung kann durch eine Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der dünnen, in beiden Fällen benutzten Silberschichten erklärt werden (Wiener stellte dieselben meist durch Zerstäuben einer Silberkathode her). In welcher Weise sich eine solche Erklärung aussprechen würde, soll unten im „theoretischen Theil“ erörtert werden.

D. Phasenänderung bei der Reflexion an der Grenze Glas — dünnes Silber.

11. In der unter B. §§ 5—7 beschriebenen Weise habe ich die Abhängigkeit der relativen Fransenverschiebung δr von der Dicke der Silberbelegung der Glashaut untersucht. Dieselbe variirte von Null bis zu solchen Dicken, in denen das Silber kaum noch Licht hindurchliess.

Es ergab sich für alle (vier) untersuchten Glashäute, dass von sehr kleinen Dicken des Silberbelags an, wo δr gleich Null war, δr zunächst negativ wurde, d. h. die Fransen auf den belegten Stellen an dünneren Stellen der Glashaut lagen, als auf dem unbelegten Streifen *A.* — In diesem Sinne nahm der absolute Betrag von δr beständig zu, überschritt den Werth $-\frac{1}{2}$, bis dass er an dickeren Stellen des Silberbelags etwa den Werth $-\frac{2}{3}$ erreichte, was gleichbedeutend mit $+\frac{1}{3}$ ist, d. h. dem Werthe, welcher an massiven Silberschichten constatirt ist, wie oben unter B. beschrieben ist. Der Sinn, in welchem die Dicke der Glashaut zunahm, ist nach der oben im § 6 beschriebenen Methode constatirt. —

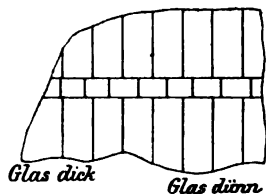


Fig. 3.

Das Bild, welches eine Glashaut mit rückwärtigem, keilförmigen Silberbelag zeigte, ist in Fig. 3 verdeutlicht.

Dieses Resultat steht im Einklange mit dem von Wiener erhaltenen, nach dem bei einem Glimmerstück, welches mit einem keilförmigen Silberbelag versehen ist, die Interferenzfransen, welche bei spectraler Zerlegung des reflectirten weissen Lichtes sichtbar werden, mit wachsender Dicke des Belags sich immer mehr nach dem rothen Ende des Spectrums zu verschieben, bis dass die Fransen der dickbelegten Stellen um $\frac{2}{3}$ Streifenbreite in diesem Sinne gegen die Fransen der unbelegten Stellen verschoben sind, was dasselbe bedeutet, als dass erstere Fransen gegen letztere um $\frac{1}{3}$ nach dem blauen Ende des Spectrums zu verschoben wären, in welcher Fassung das Resultat für massiven Silberbelag oben auf p. 618 ausgesprochen ist.

Das Charakteristische dieses Verhaltens wird auch dadurch

gekennzeichnet, dass für gewisse Dicken des Silberbelags der Werth $\frac{1}{2}$ für die relative Fransenverschiebung δr eintritt, dass also der Werth von δr nicht auf dem kürzesten Wege vom Werthe Null, den er für verschwindende Dicke des Silberbelags besitzt, in denjenigen Werth ($+\frac{1}{2}$) übergeht, welchen δr für massiven Silberbelag aufweist.

Wernicke ist zu dem entgegengesetzten Resultat gelangt, nach dem für keine Dicke des Silberbelags der Werth $\frac{1}{2}$ vorkommt.

Wir werden im „theoretischen Theil“ sehen, dass von vornherein dieses Resultat Wernicke's eher zu erwarten gewesen wäre, als das entgegenstehende. — Ich habe es aber, wie gesagt, in keinem Falle bestätigt gefunden.

(Fortsetzung folgt.)

4. Beiträge zur Kenntniss der Linienspectren; von J. R. Rydberg.

Unter diesem gemeinschaftlichen Titel wird eine Reihe kleiner Mittheilungen spectralanalytischen Inhalts veröffentlicht werden. Die ersten beziehen sich hauptsächlich auf die Messungen von Kayser und Runge (Ueber die Spectren der Elemente, Abhandl. der Akad. der Wissensch. zu Berlin, 1888—1892¹⁾) und bezwecken dieses Material vollständiger, als bisher geschehen ist, zu bearbeiten. Zugleich werde ich die Gelegenheit benutzen, auf verschiedene von den Hrn. Kayser und Runge gegen meine früheren Arbeiten auf diesem Gebiete gemachte Anmerkungen zu erwidern und einige von ihnen bei der Anordnung der Spectrallinien begangene Fehler zu berichtigen.

I. Eine neue Serie des Magnesiumspectrums.

Bei meinen früheren Untersuchungen über die Linienspectren der Grundstoffe²⁾ habe ich Gelegenheit gehabt, die völlige Uebereinstimmung darzulegen zwischen den Serien verschiedener Art, die in den Spectren der bisher untersuchten Grundstoffe gefunden worden sind. Unter diesen Serien finden sich die doppelten und dreifachen, die ich nach ihrem Aussehen mit den Namen *diffuse* und *scharfe* Gruppe bezeichnet, in allen Spectren wieder. Die Alkalimetalle besitzen ausserdem eine dritte Gruppe, die ich *Hauptgruppe* genannt und die mit den übrigen in allerengstem Zusammenhange steht. Ausser diesen Serien fehlt es nicht an Andeutungen von anderen Gruppen, die wahrscheinlich den Arten angehören, die ich am angeführten Orte (Recherches, p. 139) angezeigt habe. Unter allen Umständen gibt es aber unter den gemessenen

1) Diese Abhandlungen werden unten als KR. I—VI citirt.

2) J. R. Rydberg, Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. K. Svenska Vetensk. Akad. Handl., 23. Nr. 11. Diese Abhandlung wird unten unter dem Titel „Recherches“ citirt werden.

Spectrallinien eine bedeutende Anzahl, von deren Zusammengehörigkeit mit einander oder mit Serien schon bekannter Art wir keine Vorstellung haben.

Es mag daher von besonderem Interesse sein, dass man bei Mg eine Reihe neuer Art mit Sicherheit anzugeben im Stande ist, die ausserdem aus Linien bedeutender Stärke gebildet ist. Ich gebe unten die Wellenlängen (λ) und die Wellenzahlen (n) nach Kayser und Runge an nebst den Differenzen Δn der Wellenzahlen aufeinanderfolgender Glieder der Serie. Die Intensitäten (i) sind gegeben nach denselben Bestimmungen (fallende Scala von 1 bis 6) und nach Watts, Index of Spectra (steigende Scala von 1 bis 10. Bestimmungen von Liveing und Dewar), m ist die Ordnungszahl der Glieder in der Serie.

m	i			λ	n	Δn
	Funkenspectrum Watts	Bogenspectrum				
		Watts	K. u. R.			
3	8	6	3	5528,75	18087,27	
4	8	8	2	4708,88	21261,53	8174,26
5	4	8	2	4352,18	22976,99	1715,46
6	4	8	6	4167,81	23993,41	1016,42
7	4	4	5	4058,45	24639,95	646,54
8	—	—	5	3987,08	25081,01	441,06

Wenn die oben gegebenen Werthe von Δn mit der Tabelle der Serien (Recherches, p. 48—51) verglichen werden, sieht man sogleich, dass die Abweichungen bedeutend sind, sodass die Serie nur mit sehr ungenügender Annäherung durch die Formel $n = n_0 - N_0(m + \mu)^{-2}$ wiedergegeben werden kann. Ebenso wenig ist die Formel von Kayser und Runge $n = a - bm^{-2} - cm^{-4}$ zu gebrauchen, wenn man nicht das erste Glied der Reihe ganz ausser Acht lässt. Bessere Uebereinstimmung findet man, wenn in der ersten Formel auch die Constante N_0 variirt wird. Völlig genügend wird sie jedoch erst nach dem Einführen noch einer Constante, sodass man von der Gleichung

$$10^8 \cdot \lambda^{-1} = n = a - b(m + \mu)^{-2} - c(m + \mu)^{-4},$$

eine Combination der beiden vorhergehenden Formeln, Gebrauch macht.

Die ersten vier Linien geben als Werthe der Constanten

$$10^8 \cdot \lambda^{-1} = n = 26631,44 - 111856,92(m + 0,406)^{-2} \\ + 147764,05(m + 0,406)^{-4}.$$

Man findet hieraus folgende Werthe der Wellenlängen der beiden bei der Rechnung nicht gebrauchten Linien.

<i>m</i>	λ beob.	λ ber.	Differenz	Fehlergrenze
7	4058,45	4058,25	− 0,20	1,00
8	3987,08	3987,56	+ 0,48	1,00

Die Fehlergrenzen bei den Bestimmungen von Kayser und Runge für die übrigen Linien ($m=3, 4, 5, 6$) sind resp. 0,10, 0,05, 0,05, 0,10.

Eine genauere Berechnung ist, wie man sieht, nicht nöthig, da die bleibenden Abweichungen bei den letzten beiden Linien innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen gelegen sind.

Der sehr genügenden Uebereinstimmung ungeachtet, ist es jedoch ziemlich sicher, dass eine Extrapolation für niedrigere m -Werthe keine sehr genaue Ergebnisse geben kann. Ob eine von H. Becquerel (Compt. rend. 99. p. 374—376. 1884) beobachtete Linie, deren Wellenlänge er zu 8990 anschlägt, mit dem Glied $m=2$ der vorhergehenden Serie, welche $\lambda = 8533,85$ gibt, identisch ist, hat man also für jetzt keine Möglichkeit zu bestimmen.

Die Unregelmässigkeiten in den Intensitäten der Linien¹⁾ (z. B. die Linie 3 schwächer als 4, 6 schwächer als 7 nach K.R.) hängen wahrscheinlich von den Bestimmungsmethoden ab.

II. Die scharfe Gruppe des Strontiumspectrum.

Bei ihrer Untersuchung des Strontiumspectrum haben Kayser und Runge nur eine Reihe dreifacher Linien gefunden (IV, p. 32), welche sie als erste Nebenserie (meiner diffusen Gruppe entsprechend) bezeichnen, während bei allen übrigen der untersuchten Linienspectren auch eine scharfe Gruppe (zweite Nebenserie nach Kayser und Runge) vorkommt. Sie machen selbst auf diese Eigenthümlichkeit aufmerksam, glauben aber darin eine Analogie zum Verhalten

1) Vgl. Recherches, p. 68.

der Alkalimetalle höheren Atomgewichts zu sehen. Dass sie nicht auch die scharfe Gruppe gefunden haben, scheint um so erstaunenswerther, als sie sogar drei der zugehörigen Glieder selbst gemessen haben, als Doppellinien oder Triplets von denselben Schwingungsdifferenzen wie die Glieder der diffusen Gruppe. Zwei von diesen drei Gliedern sind aber nur doppelt, die dritte schwächste Componente ist nicht beobachtet worden. Ich gebe hier die Ordnungszahlen und die Werthe von $10^8 \cdot \lambda^{-1}$ nach Kayser und Runge nebst ihren Differenzen ν_1 und ν_2 .

<i>m</i>	4	5	6	7
Sr [S ₁]	22531,56	—	27558,69	28593,11
ν_1	394,39		394,18	395,55
Sr [S ₂]	22925,95	—	27952,87	28928,66
ν_2	186,89			
Sr [S ₃]	23112,84	—	—	—

Zur Berechnung der Serien gebrauche ich hier die Formel von Kayser und Runge

$$10^8 \cdot \lambda^{-1} = a - b m^{-2} - c m^{-4},$$

um ihre Tabelle der Constanten zu vervollständigen. Bei anderer Gelegenheit werde ich bald auf die Serienformeln zurückkommen und dabei auch die Serien von Sr neu berechnen. Nach der oben angeführten Formel erhält man unter Anwendung des Mittelwerthes $\nu_1 = 394,25$ aller genau gemessenen Triplets und mit gleicher Berücksichtigung der oben angeführten Schwingungszahlen als Gleichungen der drei Serien der scharfen Gruppe

$$\begin{aligned} \text{Sr [S}_1\text{]} \quad 10^8 \lambda^{-1} &= 31066,16 - 118044 m^{-2} - 296136 m^{-4} \\ \text{Sr [S}_2\text{]} &= 31460,41 - 118044 m^{-2} - 296136 m^{-4} \\ \text{Sr [S}_3\text{]} &= 31647,30 - 118044 m^{-2} - 296136 m^{-4} \end{aligned}$$

Die Constanten stimmen also mit denjenigen der entsprechenden Gleichungen der diffusen Gruppe

$$\begin{aligned} \text{Sr [D}_1\text{]} \quad 10^8 \lambda^{-1} &= 31030,64 - 122328 m^{-2} - 837473 m^{-4} \\ \text{Sr [D}_2\text{]} &= 31424,67 - 122328 m^{-2} - 837473 m^{-4} \\ \text{Sr [D}_3\text{]} &= 31610,58 - 122328 m^{-2} - 837473 m^{-4} \end{aligned}$$

in derselben Weise überein, wie die Constanten der Serien bei den nächststehenden Grundstoffen Mg und Ca (KR. IV, p. 55).

Die berechneten Wellenlängen nebst den Differenzen Beob.—Rechn. sind

<i>m</i>	4	5	6	7
Sr [S ₁]	4438,21 + 0,01	3865,39	3628,62 ± 0,00	3504,62 + 0,08
Sr [S ₂]	4361,86 - 0,01	3807,87	3577,45 ± 0,00	3456,86 - 0,08
Sr [S ₃]	4326,61 - 0,01	3780,47	3553,69	3434,67

Das Triplet von der Ordnungszahl 5 ist von Kayser und Runge nicht beobachtet worden, was ohne Zweifel davon herrührt, dass es von den in demselben Gebiete des Spectrums gelegenen starken Cyanbanden verdeckt worden ist. Das diese Unvollständigkeit kein Zufall ist, geht daraus hervor, dass die Gebiete der grossen Bande des Kohlenbogens in allen untersuchten Spectren viel ärmer an Linien der betreffenden Grundstoffe scheinen, als die angrenzenden, wozu sonst kein Grund vorhanden ist.

III. Die zusammengesetzten Triplets der zweiwerthigen Grundstoffe.

1. In meiner ausführlichen Darstellung des Baues der Linienpectren sind die zusammengesetzten Triplets von Ca, Cd und Hg, welche das erste Glied der diffusen Gruppen bilden, schon mehrfach erörtert worden (Recherches, p. 22, 135 bis 137). Dabei habe ich Vermuthungen über den Zusammenhang der Componenten (p. 22), sowie über die Natur dieser Liniengruppen im allgemeinen (p. 135—137) ausgesprochen. Seitdem sind neue Messungen dieser Linien durch Kayser und Runge¹⁾ ausgeführt und bei den letztgenannten beiden Grundstoffen sowie bei Zn und Sr neue zusammengesetzte Triplets entdeckt worden. Durch diese Bereicherung des Materials sind wir im Stande, verschiedene Punkte aufzuklären, wo früher nur Vermuthungen möglich war.

Eine Untersuchung des wahren Zusammenhanges der fraglichen Linien hat aber ein grosses allgemeines Interesse für die Kenntniss des Baues der Linienpectren, weil Kayser und

1) KR. IV. 1891.

Runge, ohne die aus ihren Messungen hervorgehenden Gesetze zu erkennen, die Constanz der Differenzen der Schwingungszahlen in Zweifel gezogen und verschiedene Werthe dieser Differenzen bei den scharfen und diffusen Gruppen angenommen haben (KR. IV, p. 54). Da aber diese Constanz der Differenzen der ganzen Anordnung der Linienspectren zu Grunde liegt, darf sie nicht ohne Weiteres aufgegeben werden, besonders darum, weil sie das einzige uns bisher bekannte Mittel abgibt, den Zusammenhang der Linien sicher zu erkennen (vgl. Recherches, p. 24).

2. Die zusammengesetzten Triplets von Ca, Sr, Zn, Cd scheinen nach den vorliegenden Messungen zu beurtheilen in einerlei Weise gebaut zu sein. Die entsprechenden Triplets von Hg folgen einer anderen Regel. Als Beispiel der ersten Art führen wir die Wellenzahlen eines der Triplets von Cd an mit den zugehörigen Intensitäten (nach Kayser und Runge) und den gewählten Indices.

Cd[D, 2]					
Index	<i>i</i>	<i>n</i>	Index	<i>i</i>	<i>n</i>
13	4	27665,73	23	2	28837,06
12	2	27677,52	22	1	28848,96
11	1	27695,77			

Man hat hier zuerst eine dreifache Linie der ersten Linie der einfachen Triplets entsprechend. Von den drei Componenten, die ich mit 11, 12, 13 bezeichne, ist die brechbarste immer die stärkste, die am wenigsten brechbare die schwächste. Die zweite Linie der einfachen Triplets wird durch eine Doppellinie repräsentirt, deren Componenten mit 22 und 23 bezeichnet werden; die brechbare Linie ist auch die stärkere. Der dritten Linie der scharfen Triplets entspricht endlich nur eine einfache Linie, 33.

Von diesen am vollständigsten bekannten Triplets gibt es bisher nur vier, nämlich eins bei jedem der Grundstoffe Ca, Sr, Zn, Cd. Daneben kennt man nach den Messungen von Kayser und Runge bei Sr und Cd zwei Triplets bei denen die Linie 13 nicht gesehen ist. Bei einem anderen Triplet von Cd ist die zweite Linie (22 und 23) zwar doppelt gesehen, die Componenten aber einzeln für sich gemessen worden. Die Berechtigung, bei diesen unvollständigeren Gruppen

dieselben Bezeichnungen zu gebrauchen, wie bei den vorigen, wird aus den unten zu besprechenden Beziehungen unzweideutig hervorgehen.

3. Um diese Beziehungen festzustellen, werden uns sichere Werthe der Differenzen ν_1 und ν_2 der Wellenzahlen nöthig sein. Wir werden also damit anfangen, diese Zahlen zu bestimmen, indem wir von allen Differenzen ν_1 und ν_2 die den diffusen Serien nicht zugehörig sind, Gebrauch machen. Ausser der scharfen Gruppe gibt es nämlich bei Ca und Sr auch ein Paar andere Triplets, die unzweifelhaft Differenzen derselben Grösse wie die übrigen besitzen.¹⁾ Die hieraus gewonnenen Mittelzahlen können jedoch nicht als definitiv betrachtet werden, weil dieselben Differenzen, wie wir sehen werden, auch in den diffusen Gruppen vorkommen. Die aus allen sicher bestimmten Differenzen berechneten Werthe von ν_1 und ν_2 werden am Ende der Abhandlung gegeben werden (Nr. 8).

Ca.

1	ν_1	2	ν_2	3
(10) 16227,29	106,01	(5) 16333,30	52,11	(5) 16385,41
(3) 23154,58	105,89	(3) 23260,47	52,21	(3) 23312,68
(3) 23241,38	105,92	(3) 23347,25	—	—
(5) 25164,26	105,94	(5) 25270,20	52,09	(5) 25322,29
(5) 28671,70	105,44	(5) 28777,14	52,27	(5) 28829,41
(10) 30429,72	105,75	(10) 30535,47	52,02	(10) 30587,49
(5) 33256,29	105,73	(5) 33362,02	—	—
—	—	(10) 33336,00	52,31	(5) 33388,31
Mittel $\nu_1 = 105,81 \pm 0,05$		$\nu_2 = 52,17 \pm 0,08$		

Sr.

(3) 20507,14	393,99	(5) 20901,13	186,71	(3) 21087,84
(3) 20781,34	394,24	(3) 21175,58	—	—
(3) 22531,56	394,39	(3) 22925,95	186,89	(3) 23112,84
(10) 27558,69	394,18	(10) 27952,87	—	—
(3) 29705,06	394,39	(3) 30099,45	186,97	(3) 30286,42
(5) 29838,72	394,32	(5) 30233,04	—	—
Mittel $\nu_1 = 394,25 \pm 0,04$		$\nu_2 = 186,86 \pm 0,05$		

Zn.

(3) 20786,95	389,35	(5) 21176,30	189,49	(5) 21365,79
(5) 32550,07	388,77	(5) 32938,84	190,20	(5) 33129,04
(5) 36865,00	388,80	(5) 37253,80	189,99	(5) 37443,79
(10) 38940,96	389,94	(10) 39330,90	189,48	(10) 39520,38
(15) 40101,54	388,88	(15) 40490,42	—	—
Mittel $\nu_1 = 389,15 \pm 0,15$		$\nu_2 = 189,79 \pm 0,12$		

1) In einer folgenden Abhandlung werden wir auf diese Gruppen zurückkommen.

Cd.

1	ν_1	2	ν_2	3
(5) 19661,58	1171,36	(5) 20832,94	542,03	(5) 21374,97
(3) 27399,21	1171,48	(5) 28570,69	—	—
(5) 30744,35	1170,98	(20) 31915,33	541,35	(10) 32456,68
(20) 33272,00	1172,28	(50) 34444,28	—	—
(15) 33765,08	1171,18	(10) 34936,21	541,64	(10) 35477,85
(3) 34863,25	1171,62	(3) 36034,87	541,97	(5) 36576,84
(5) 36864,32	1170,79	(10) 38035,11	543,05	(10) 38578,16
(10) 37989,73	1170,52	(20) 39160,25	—	—
(5) 42930,43	1170,42	(10) 44100,85	543,40	(5) 44644,25
Mittel $\nu_1 = 1171,18 \pm 0,13$		$\nu_2 = 542,24 \pm 0,22$		

Die Mittelwerthe sind unter Annahme der Gleichwerthigkeit aller Messungen berechnet worden. Wie man aus den neben den Wellenzahlen angeführten Fehlergrenzen der Wellenlängen (in Hundertstheilen einer Ångström'schen Einheit) ersieht, zeigt sich nämlich kein Zusammenhang zwischen der Unsicherheit der Messungen und den Abweichungen von den Mittelwerthen von ν . Von den schwächsten Triplets, bei denen die Unsicherheit in den Wellenzahlen bis auf mehrere Einheiten ansteigt, sind einige ausser Acht gelassen.

4. Jetzt kehren wir zu den zusammengesetzten Triplets zurück und führen das ganze zu Gebote stehende Material bei den verschiedenen Grundstoffen in derselben Ordnung wie oben an. Die eingeklammerten Zahlen sind mit Benutzung der definitiven Werthe von ν_1 und ν_2 (Nr. 8) berechnet worden.

Ca.

Nur ein Triplet der fraglichen Art ist bis jetzt gemessen.

n	ν_1	n	ν_2	n
13 22437,57	105,97	23 22543,54	52,21	33 22595,75
Diff. 3,68		3,71		
12 22441,25	106,00	22 22547,25		
Diff. 5,59				
11 22446,84				
Mittel $\nu_1 = 105,99$		$\nu_2 = 52,21$		

Sr.

Drei Triplets sind bekannt mit resp. 6,5 und 4 Linien.

<i>n</i>	ν_1	<i>n</i>	ν_2	<i>n</i>
13 20113,23 Diff. 15,15 12 20128,38 Diff. 22,96 11 20151,34	393,91 394,29	23 20507,14 15,53 22 20522,67	187,24	33 20694,38
13 (24793,75) Diff. (4,70) 12 24798,45 Diff. 12,68 11 24811,13	(394,21) 394,15	23 25187,96 4,64 22 25192,60	186,89	33 25374,85
13 (26973,81) Diff. (4,34) 12 (26978,15) Diff. (5,99) 11 26984,14	(394,21) (394,21)	23 27368,02 4,34 22 27372,36	186,64	33 27554,66
Mittel $\nu_1 = 394,12$		$\nu_2 = 186,92$		

Zn.

Zwei zusammengesetzte Triplets sind bekannt. Der eine enthält jedoch nur 4 Linien.

<i>n</i>	ν_1	<i>n</i>	ν_2	<i>n</i>
13 29886,07 Diff. 3,76 12 29889,83 Diff. 4,37 11 29894,20	389,16 388,70	23 30275,23 3,30 22 30278,53	190,10	33 30465,33
13 (35698,31) Diff. (1,43) 12 (35699,74) Diff. (1,79) 11 35701,53	(389,09) (389,09)	23 36087,40 1,43 22 36088,83	190,09	33 36277,49
Mittel $\nu_1 = 388,93$		$\nu_2 = 190,10$		

Cd.

Wie bei Sr sind auch bei Cd drei Triplets gemessen mit resp. 6, 5 und 4 Linien.

<i>n</i>	ν_1	<i>n</i>	ν_2	<i>n</i>
13 27665,73 Diff. 11,79 12 27677,52 Diff. 18,25 11 27695,77	1171,33 1171,44	23 28837,06 11,90 22 28848,96	542,39	33 29379,45

n	ν_1	n	ν_2	n
18 (33534,92)	(1171,15)	23 34706,07	542,31	33 35248,38
Diff. (5,69)		5,55		
12 33540,61)	1171,01	22 34711,62		
Diff. 7,99				
11 33548,60				
18 (36170,68)	(1171,15)	23 (37841,89)	(542,27)	33 37884,10
Diff. (4,97)		(4,35)		
12 36175,65	1170,58	22 37846,18		
Diff. 3,93				
11 36179,58				
Mittel $\nu_1 = 1171,08$		$\nu_2 = 542,35$		

Nach der gewählten Anordnung der Componenten sind die zweiten Indices (p) in jeder Horizontalreihe constant. Der zweite Index ist immer gleich mit oder grösser als der erste.

Die Differenzen der Linien derselben Horizontalreihe sowie ihre Mittelwerthe für jeden Grundstoff sind an ihren Plätzen angegeben; desgleichen die Differenzen in den Verticalreihen.

5. Vergleichen wir diese unter ν_1 und ν_2 angeführten Mittelwerthe mit den entsprechenden Mittelwerthen von ν_1 und ν_2 , die wir oben gefunden haben, so sehen wir sogleich, dass sie mit einander aufs genaueste übereinstimmen. Die Abweichungen sind nämlich

	Ca	Sr	Zn	Cd
ν_1	+ 0,18	- 0,13	- 0,22	- 0,10
ν_2	+ 0,04	+ 0,06	+ 0,31	+ 0,11

Eine bessere Uebereinstimmung ist bei der geringen Zahl der Bestimmungen nicht zu erwarten. Wir sind also dazu berechtigt, folgende Regel als für die untersuchten Grundstoffe geltend aufzustellen:

Bei den zusammengesetzten Triplets der diffusen Gruppe sind die Differenzen der Wellenzahlen zwischen den Componenten von demselben Index p constant und mit den entsprechenden Differenzen der scharfen Gruppe identisch oder, wenn wir die verschiedenen Differenzen in der Weise bezeichnen, dass z. B. die

Differenzen zwischen den Linien 23 und 13 mit ν_{13}^{23} bezeichnet wird,

$$\nu_{13}^{23} = \nu_{12}^{22} = \nu_1, \quad \nu_{23}^{33} = \nu_2.$$

Es geht hieraus hervor, dass in demselben Triplets auch

$$\nu_{13}^{12} = \nu_{23}^{22}.$$

Nur die Linien 13, 23, 33 bilden also vollständige Triplets mit Werthen von ν_1 und ν_2 , die mit denjenigen der scharfen Gruppe übereinstimmen. Die Linien 12 und 22 geben Doppellinien mit demselben Werthe von ν_1 . Die letzte und stärkste Linie 11 steht dagegen allein ohne von einer Linie constanter Schwingungsdifferenz begleitet zu sein.

6. Gehen wir jetzt zu den Differenzen in den Verticalreihen über, so sehen wir, dass bei demselben Triplet die Differenz ν_{12}^{11} grösser ist als ν_{13}^{12} . Die Ausnahme Cd_4 ist der Unsicherheit der Zahlen wegen ohne Bedeutung.

	Ca	Sr			Zn		Cd		
	2	2	3	4	2	3	2	3	4
ν_{12}^{11}	5,59	22,96	12,68	(5,99)	4,37	(1,79)	18,25	7,99	3,93
ν_{13}^{12}	3,70	15,34	4,64	4,34	3,53	1,43	11,85	5,55	(4,66)

Die eingeklammerten Zahlen sind unter Anwendung der Mittelzahlen von ν_1 und ν_2 berechnet worden. Die kleineren Differenzen sind natürlich sehr unsicher.

In der obigen Tabelle sind die Ordnungszahlen der Triplets in ihren Serien bei den verschiedenen Grundstoffen angegeben. Es zeigt sich, dass sowohl ν_{12}^{11} wie ν_{13}^{12} mit wachsender Ordnungszahl abnehmen, ganz wie wir es schon früher bei der secundären Serie von Tl (*Recherches*, p. 64, 65) gefunden haben. Wir dürfen daraus folgern, dass der Bau dieser Liniengruppen in der That identisch ist, sodass wir z. B. die Componenten der ersten Thalliumdoppellinien der diffusen Gruppe in der folgenden Weise zu bezeichnen haben:

n	ν	n
12 28332,0	7795,6	22 36127,6
Diff. 82,0		
11 28414,0		

Die völlige Uebereinstimmung der Spectren aller untersuchten Grundstoffe hat uns schon zu der Annahme geführt, dass die Doppellinien wie die Triplets nur die Anfangsglieder regelmässiger Serien sind (Recherches, p. 135).

7. Wir haben bisher die Triplets von Hg ganz ausser Acht gelassen, weil ihre Anordnung mit derjenigen der übrigen zweiwerthigen Grundstoffe nicht übereinstimmt. Sie werden hier in derselben Ordnung, die wir oben beobachtet haben, behandelt werden.

Suchen wir also zuerst die Werthe von ν_1 und ν_2 aus allen übrigen Doppellinien zu bestimmen. Die bekannten Zahlenwerthe sind folgende:

n	ν_1	n	ν_2	n
18311,77	4631,59	22943,36	1767,64	24711,00
27168,60	4631,85	31800,45	—	—
29924,89	4633,30	34558,19	1767,00	36325,19
32780,65	4633,72	37414,37	—	—
33209,68	4630,41	37840,09	1767,01	39607,10
34182,07	4633,13	38815,20	1766,75	40581,95
35717,35	4636,31	40353,66	1767,56	42121,22
36234,12	4632,91	40867,03	1769,44	42636,47

Mittel $\nu_1 = 4632,90$

$\nu_2 = 1767,57$

Zwei zusammengesetzte Triplets sind bekannt. Ich habe sie folgendermaassen geordnet:

n	ν_1	n	n	ν_2	n
13 27298,16	4630,93	23a 31929,09	23b 31931,74	1768,14	33 33699,88
Diff. 62,07		62,92			
12 27360,23	4631,78	22 31992,01			
Diff. 34,70					
11 27394,93					
13 33029,24	4631,43	23a 37660,67	23b 37680,54	1768,90	33 39449,44
Diff. 42,71		43,88			
12 33071,95	4632,60	22 37704,55			
Diff. 22,66					
11 33094,61					
Mittel $\nu_1 = 4631,69$		$\nu_2 = 1768,52$			

Ganz wie bei den im Vorigen behandelten Triplets treffen wir auch hier dieselben Werthe von ν_1 und ν_2 , die wir oben gefunden haben. Die Abweichungen sind völlig innerhalb den Fehlergrenzen der Bestimmungen. Hierauf beschränkt sich aber auch die Uebereinstimmung. Die Differenzen der drei Linien 11, 12 und 13 wachsen mit steigenden Indexwerthen, statt abzunehmen. Der Linie 23, die im vorigen Falle mit 13 eine Differenz ν_1 , mit 33 eine Differenz ν_2 , bildete, entsprechen hier zwei Linien, die ich mit 23a und 23b bezeichnet habe. Dagegen scheinen die entsprechenden Differenzen der Verticalreihen, wie sonst, mit steigender Ordnungszahl des Triplets abzunehmen.

Als Resultat hiervon geht aber hervor, dass neue Messungen nöthig sind, um über die Triplets von Hg nähere Auskunft zu gewinnen, besonders da dazu kommt, dass mehrere von den fraglichen Linien nicht früher gemessen worden sind.

8. Nach diesen speciellen Untersuchungen über den Bau der zusammengesetzten Triplets bleibt nun noch übrig, die daraus zu ziehenden allgemeineren Folgerungen etwas näher zu besprechen.

Zuerst haben wir das wichtige Ergebniss gewonnen, dass die Werthe von ν_1 und ν_2 , insofern es aus den Messungen von Kayser und Runge zu beurtheilen möglich ist, bei den zweierwerthigen Grundstoffen constant sind, oder vielleicht besser ausgedrückt die Messungen von Kayser und Runge geben keinen Anlass, an der Constanz von ν_1 und ν_2 zu zweifeln.

Wir können darum die von Kayser und Runge (IV, p. 54) gegebenen Doppelwerthe von ν_1 und ν_2 , sowie die beinahe willkürlich erscheinende Zusammenstellung der Componenten nicht anerkennen. Mit Berücksichtigung aller sicheren Bestimmungen (vgl. oben Nr. 3, 4 und 7) erhält man folgende definitive Werthe der Differenzen und ihrer Verhältnisse:

	Ca	Sr	Zn	Cd	Hg
ν_1	105,85	394,21	389,09	1171,15	4632,50
ν_2	52,17	186,89	189,89	542,27	1767,81
$\frac{\nu_1}{\nu_2}$	2,029	2,109	2,049	2,160	2,620

Weiter haben wir durch die wieder bestätigte Constanz der Schwingungsdifferenzen einen sicheren Leitfaden gewonnen, um bestimmen zu können, welche Linien bei den zusammengesetzten Triplets einander entsprechen. Wenn wir vom Hg-Spectrum absehen, kann man nicht davon abkommen, dass die Linien 11, 12, 13 Anfangsglieder einer Serie bilden, ganz wie ich es schon früher angenommen habe (*Recherches*, p. 135), als noch kein drittes Glied beobachtet worden war. Dann müssen wir auch annehmen, dass den Componenten 22 und 23 andere schwächere Linien folgen, sowie dass 33 das erste Glied einer Serie ausmacht. Durch die Messungen von Kayser und Runge ist aber dargethan worden, dass diese Serien nicht einander ganz gleich sind, wie ich aus den früheren Bestimmungen glaubte folgern zu können, sondern dass jede folgende ein Glied weniger besitzt als die vorhergehende.

Ist es aber wahr, wie wir gefunden haben, dass die Differenzen $\nu_{12}^{22} = \nu_{13}^{23}$ und also dass $\nu_{13}^{12} = \nu_{23}^{22}$, und nehmen wir an, dass diese Serien convergiren, so müssen sie nothwendig ganz parallel verlaufen und ihre Asymptoten um ν_1 , resp. ν_2 differiren. Bei kleineren Differenzen der Componenten muss dann ein zusammengesetztes Triplet ganz wie ein einfaches aussehen, nur dass die Linien nach Roth hin unscharf sind. Dieses Aussehen bieten die entsprechenden Linien auch bei Li und Na z. B. dar, während die Linien der scharfen Triplets nach beiden Seiten gleichförmig verbreitert sind.

Ob die Triplets der scharfen Gruppe auch zusammengesetzt sind, kann gegenwärtig nicht mit völliger Sicherheit festgestellt werden. Es scheint aber sehr wahrscheinlich, dass sie alle nur die stärksten Anfangsglieder ebensolcher Serien sind wie die vorher beschriebenen, nur dass die Componenten enger zusammengedrängt sind. Dafür spricht der Umstand, dass die sogenannten scharfen Linien auch nach Roth hin verbreitert sind bei den Spectren, wo die Componenten der diffusen Triplets von einander weiter abstehen.

5. *Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen;* *von Walter König.*

(Hierzu Taf. XII Fig. 1–5.)

IV. Weitere Untersuchungen über das Drehungsmoment, das eine Scheibe in einem Flüssigkeitsstromen erfährt.

Im dritten Theile meiner hydrodynamisch-akustischen Untersuchungen ¹⁾ habe ich die Formel für das Drehungsmoment abgeleitet, zu dem sich die auf die Oberfläche eines ruhenden Rotationsellipsoids in einer strömenden Flüssigkeit ausgeübten Drucke zusammensetzen. Eine stetige Strömung einer idealen, reibungslosen Flüssigkeit war dabei vorausgesetzt. Die Formel für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid ergab einen endlichen Werth auch für den Grenzfall einer unendlich dünnen Scheibe, und es lag nahe, in diesen theoretischen Ergebnissen die Erklärung für das von Lord Rayleigh zuerst beobachtete Verhalten von Scheiben, die im Schwingungsbauche einer tönenden Luftsäule drehbar aufgehängt sind, zu erblicken. Diese Ueberlegung gab die Veranlassung zu einer experimentellen Untersuchung, deren Ziel die Prüfung der aufgestellten Formel war. Allerdings war schon bei der Ableitung jener Formel die Bemerkung gemacht worden, dass die Formel für eine unendlich dünne Scheibe streng genommen ihre Gültigkeit verliert, indem in diesem Falle die stetige Form der Flüssigkeitsbewegung nicht mehr bestehen bleiben kann. Doch schien es denkbar, dass bei Anwendung nicht zu dünner Scheiben mit abgerundeten Rändern die Formel wenigstens für mässige Geschwindigkeiten verwendbar sein könnte. Andererseits aber schien es geboten, auch die Möglichkeit einer un stetigen Form der Flüssigkeitsströmung in Betracht zu ziehen, und im weiteren Verlaufe der Untersuchung stellte sich geradezu die Nothwendigkeit heraus, auf experimentellem Wege eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob man es bei den beobachteten Erscheinungen mit der stetigen oder der un stetigen

1) W. König, Wied. Ann. 48. p. 43–60. 1891.

Form der Strömung zu thun hat. Die Theorie lehrt nämlich, dass das Verhalten der Rayleigh'schen Scheibchen qualitativ sich ebensogut unter der Annahme einer unstetigen Strömungsform, wie unter der früher gemachten Annahme der Stetigkeit der Strömung aus der hydrodynamischen Druckvertheilung erklären lässt; quantitativ aber liegen die Verhältnisse in den beiden Fällen verschieden. Ich muss, bevor ich die Versuche beschreibe, diese zweite Möglichkeit der Erklärung näher auseinandersetzen.

A. Theoretisches.

Die Behandlung derjenigen hydrodynamischen Probleme, bei denen die Ränder fester Wände zur Entstehung von Discontinuitätsflächen, zur Strahlbildung, Veranlassung geben, ist von Hrn. v. Helmholtz gelehrt worden. Die Anwendung auf den Fall einer in einem Flüssigkeitsstrome ruhenden Scheibe ist von Kirchhoff und anderen gemacht worden; die genauen Formeln für die Grösse des resultirenden Druckes und die Lage seines Angriffspunktes bei beliebigem Winkel zwischen Stromrichtung und Plattennormale sind zuerst wohl von Hrn. Thiesen¹⁾, etwas später von Lord Rayleigh²⁾ angegeben worden. Leider ist die Lösung des Problems bisher nur für eine zweidimensionale Bewegung gelungen. Die Formeln gelten also nur für eine unendlich lange, von geraden, parallelen Rändern begrenzte Scheibe, die so im Flüssigkeitsstrome orientirt ist, dass ihre Ränder auf der Strömungsrichtung senkrecht stehen. Diese Formeln lehren Folgendes: Es bildet sich hinter der Scheibe ein todter Raum aus, der gegen die strömende Flüssigkeit durch zwei von den Rändern der Scheibe ausgehende Discontinuitätsflächen abgegrenzt ist. Wenn W die Geschwindigkeit ist, mit der die Flüssigkeit in der Unendlichkeit strömt, so strömt die Flüssigkeit auch mit der gleichen Geschwindigkeit in der Discontinuitätsfläche; das Wasser im toten Raume steht daher unter einem Drucke $p = \text{const.} - \frac{1}{2} \mu W^2$ und drückt auf die Hinterwand der Scheibe mit diesem, für alle

1) M. Thiesen, Rep. f. Meteor. 4. Nr. 9. p. 1—73. 1875.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 2. p. 430—441. 1876; Basset, Treatise on hydrodynamics. 1. p. 134.

Elemente der Scheibe gleichen Betrag. Der Druck der strömenden Flüssigkeit auf die Vorderseite der Scheibe dagegen ist von Element zu Element verschieden, entsprechend der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit an den verschiedenen Stellen strömt. Die Summation dieser Drucke ergibt einen Ueberdruck von der Seite der strömenden Flüssigkeit her; die Grösse der Resultirenden ist, wenn l die Breite der Platte, μ die Dichtigkeit der Flüssigkeit und ϑ den Winkel der Plattennormale mit der Richtung der Flüssigkeitsströmung in der Unendlichkeit bedeutet:

$$(1) \quad P = \frac{\pi \mu \cdot l \cdot \cos \vartheta \cdot W^2}{4 + \pi \cos \vartheta}.$$

Der Angriffspunkt dieser Resultirenden fällt aber nicht in den Mittelpunkt der Platte, sondern in einen Punkt, der zwischen der Mitte und dem der strömenden Flüssigkeit zugekehrten Rande der Platte liegt und von der Mitte um eine Grösse

$$(2) \quad x = \frac{3 l \cdot \sin \vartheta}{4 (4 + \pi \cos \vartheta)}$$

absteht. Ist die Platte drehbar um eine durch ihre Mitte gehende Axe, so wirkt auf sie ein Drehungsmoment:

$$(3) \quad M_u = . P x = \frac{3 \pi \mu l^2 W^2 \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta}{4 \cdot (4 + \pi \cos \vartheta)^2},$$

und der Sinn dieses Drehungsmomentes ist so, dass die Platte sich senkrecht gegen die Flüssigkeitsströmung zu stellen sucht. Die Erscheinung ist also qualitativ dieselbe, wie bei einer stetigen Strömung, wenn eine solche um eine unendlich dünne Platte herum möglich wäre. Um die Grösse des Drehungsmomentes in beiden Fällen miteinander vergleichen zu können, ist es nöthig, den speciellen hier vorliegenden Fall auch unter der Annahme einer stetigen Strömung zu berechnen. Zu diesem Zwecke kann man wieder von den schon früher benutzten Formeln von Kirchhoff für die Bewegung eines Ellipsoids in einer Flüssigkeit ausgehen. Nimmt man die eine Axe des Ellipsoids unendlich gross und setzt man eine Strömung voraus, die ausschliesslich senkrecht zu dieser Axe erfolgt, so hat man eine zweidimensionale Strömung um eine ruhende Ellipse herum, und man erhält für das Drehungsmoment, zu dem die

Flüssigkeitsdrucke auf den Umfang der Ellipse sich zusammensetzen, den Ausdruck:

$$(4) \quad M = \pi (a^2 - c^2) \mu W^2 \sin \vartheta \cos \vartheta,$$

unter a und c die beiden Halbaxen der Ellipse, unter ϑ den Winkel der c -Axe mit der Richtung der Strömung in der Unendlichkeit verstanden. Die Annahme $c = 0$ führt dann auf den Fall einer unendlich dünnen Platte von der Breite $l = 2a$ und das Drehungsmoment würde, wenn eine stetige Strömung in diesem Falle überhaupt möglich wäre, betragen:

$$(5) \quad M_s = \frac{\pi \mu l^2 W^2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{4}.$$

Es ist also:

$$(6) \quad M_u = \frac{3}{(4 + \pi \cos \vartheta)^2} \times M_s.$$

Das Drehungsmoment ist also bei unstetiger Strömung kleiner, als es bei stetiger sein würde. Das Verhältniss beider Werthe hängt vom Winkel ϑ ab; sein Betrag liegt zwischen den Grenzwerten $\frac{3}{16}$ und $\frac{3}{64}$. Das wesentlichste aber ist, dass die Abhängigkeit des Drehungsmomentes vom Winkel ϑ in den beiden Fällen eine ganz verschiedene ist. Bei stetiger Strömung ist das Drehungsmoment stets für $\vartheta = 45^\circ$ am grössten, und die anderen Werthe liegen symmetrisch zu beiden Seiten des Maximalwerthes. Bei unstetiger Strömung besteht diese Symmetrie nicht mehr und das Maximum liegt nicht bei 45° , sondern bei $57^\circ 29'$. Dieser Unterschied ist vor allem wichtig.

Die vorstehenden Erörterungen gelten, wie schon hervorgehoben wurde, nur für eine zweidimensionale Flüssigkeitsbewegung. Eine Anwendung auf eine runde Scheibe, wie sie bei den weiterhin zu beschreibenden Versuchen benutzt wurde, ist ohne weiteres nicht möglich. Immerhin aber geben diese Betrachtungen einen Anhalt dafür, worin man den Unterschied des Verhaltens der Scheiben bei stetiger und bei unstetiger Strömung zu suchen hat, und in diesem Sinne werden die theoretischen Ergebnisse bei der experimentellen Untersuchung Verwerthung finden.

B. Experimentelles.

Die praktische Prüfung der Formeln verlangt die Messung des Drehungsmomentes und die gleichzeitige Messung der

Strömungsgeschwindigkeit W bei constantem Strome, oder der maximalen Strömungsgeschwindigkeit W_1 bei Wechselstrom. Der einfacheren Ausführung halber wurden die Versuche zunächst mit constantem Strome angestellt. Die ursprüngliche Formulirung der Aufgabe ging dahin, die Drehungsmomente in absolutem Maasse zu bestimmen und mit denjenigen zu vergleichen, die sich aus den gleichzeitig gemessenen Werthen von W nach der Formel (21) der früheren Abhandlung¹⁾ für eine stetige Strömung berechnen lassen. Die ersten Versuche dieser Art sind von Hrn. F. V. Dwelshauvers-Dery sowohl für Luft- als für Wasserströmung mit Scheiben von verschiedenem Durchmesser angestellt und in seiner Dissertation²⁾ beschrieben worden. Das Ergebniss dieser Versuche war, dass bei Luftströmungen bis zu 3,6 cm Geschwindigkeit die berechneten Werthe ein wenig kleiner, als die beobachteten ausfielen, immerhin aber beide von gleicher Grössenordnung waren, dass dagegen im Wasserstrom die berechneten Werthe unvergleichlich viel grösser waren, als die beobachteten. Meine eigenen Versuche habe ich nur mit Luftströmen angestellt; die Wasserversuche leiden bei den kleinen Dimensionen, unter denen man sie im Laboratorium nur anstellen kann, an zu vielen Fehlerquellen, um sicher zu sein. Zunächst habe ich die Versuche des Hrn. Dwelshauvers wiederholt unter Verbesserung der von ihm angewandten Methoden und Apparate und unter sorgfältigster Ausführung sämtlicher Messungen. Dabei wurden die Versuchsbedingungen verschiedentlich variirt, um herauszufinden, welche Umstände auf das Resultat von Einfluss sein können. Die Versuche sind im physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt worden. Die Beobachtungsmethode war die folgende:

Ein starkes Wassertrommelgebläse saugte einen Luftstrom durch ein weites Messingrohr vom Querschnitt q . Um die mittlere Geschwindigkeit des Stromes in dem Rohre messen zu können, war zwischen das Rohr und den Saugapparat eine Gasuhr eingeschaltet, deren Umdrehungszeit mit Hülfe eines Chronoskopes ermittelt wurde. Die Capacität der Gasuhr war laut Angabe ihres Zifferblattes 1 l; vielfache Bestimmungen

1) W. König, Wied. Ann. **43**. p. 51. 1891.

2) F. V. Dwelshauvers-Dery, Dissertation. Leipzig. 1891.

dieser Grösse ergaben stets einen erheblich kleineren Werth, ca. 960 ccm. Diese Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass mittels eines Aspirators ein bestimmtes Quantum Luft durch die Gasuhr hindurchgesaugt wurde. Auf die Druckverschiedenheit im Aspirator und in der Uhr musste dabei natürlich Rücksicht genommen werden. Ebenso gab die Druckverschiedenheit im Rohr und in der Uhr bei den Strömungsversuchen zu einer kleinen Correction Veranlassung. Da die Capacität der Gasuhr nicht ganz constant war, sondern gewisse Schwankungen zeigte, so wurde bei den Strömungsversuchen vor und nach jeder Beobachtungsreihe eine dreimalige Bestimmung der Capacität ausgeführt. Ist L der so gefundene Mittelwerth der Capacität, d. h. die bei einer Umdrehung durchströmende Luft, ist bei einem Strömungsversuche τ die Zeit einer Umdrehung, ist b der Luftdruck im Rohr und $b - h$ der Druck in der Gasuhr, so ist

$$(7) \quad W = \frac{L}{q \cdot \tau} \cdot \frac{b - h}{b}.$$

Um die saugende Wirkung möglichst gleichmässig über den Rohrquerschnitt zu vertheilen, wurde auf das Ende des Rohres luftdicht eine Blechbüchse aufgeschoben, die zunächst das Rohrende mit einem Drahtnetz überspannte; hinter diesem Drahtnetze bildete die Büchse einen sonst überall luftdicht abgeschlossenen Raum, der mit Watte vollgestopft wurde. In diesen Raum mündete von hinten her der Schlauch, der nach der Gasuhr führte. Die Luft trat also aus dem Rohre zunächst durch das Drahtnetz in die Watte, und erst dann in die enge Schlauchmündung. Eine gleiche Vorrichtung konnte auch vor der Einströmungsöffnung angebracht werden; bei anderen Versuchen war die Einströmungsöffnung nur mit einem straff gespannten Leinengewebe überdeckt, bei noch anderen blieb sie ganz offen. Ueber den Einfluss, den diese Veränderungen auf das Resultat hatten, vgl. weiter unten.

In der Mitte des Rohres hängt die Scheibe, deren Drehungen unter dem Einflusse des Luftstromes gemessen werden sollen. Die Vorrichtung, die hierzu dient, zeigt Fig. 1. An die Scheibe sind, als Fortsetzungen ihres verticalen Durchmessers, zwei sehr dünne Stahlstäbchen angelöthet. Das eine geht nach oben bis in die Glasröhre G und ist hier an den

Coconfaden geknüpft, der von dem Torsionskopfe *K* herunterhängt. Das andere Stäbchen geht nach unten in das Gehäuse *M*, und hier hängt an ihm ein stärkerer Stab, der einen Magneten, einen Spiegel und an seinem untersten Ende eine runde horizontale Messingscheibe trägt. Letztere taucht in eine passende Mischung von Petroleum und flüssigem Paraffin und bewirkt damit die Dämpfung der Schwingungen. Die Einführung des Scheibchens in das Stromrohr geschieht von oben her, und erfordert eine dementsprechend weite, runde oder mindestens schlitzartige Oeffnung. Um die Wandung des Stromrohres nicht mit einer zu grossen Oeffnung zu unterbrechen und dadurch vielleicht Unregelmässigkeiten im Verlauf der Strömung hervorzurufen, sind die beschriebenen Theile, das Glasrohr *G* und das Gehäuse *M* nicht an das Stromrohr selbst, sondern an einen kurzen, etwas weiteren Rohrstutzen *S* angefügt. Das Stromrohr ist in der Mitte durchgeschnitten, und die beiden Hälften werden von beiden Seiten her in den Rohrstutzen hineingeschoben, bis sie sich in der Mitte wieder berühren. Zwei feine Löcherchen oben und unten gewähren den beiden Stahlstäbchen gerade soviel Spielraum als nöthig ist. Um durch diese Löcher keine dauernde Luftströmung zu erhalten, ist oben der Torsionskopf luftdicht in die Glasröhre eingefügt; und das Gehäuse unten hat vorne einen abgeschliffenen Metallrand, auf den eine Glasplatte mit Fett luftdicht aufgelegt werden kann. Bei dem älteren Apparat war das Gehäuse *M* unmittelbar an den Rohrstutzen *S* angelöthet. Dann bewirkte aber die Strömung in dem Rohre offenbar auch Bewegungen der Luft in dem Gehäuse; denn es ergaben sich — wenn auch nur geringfügige — Ablenkungen auch dann, wenn ein einfaches, rundes Stäbchen ohne Scheibe in den Apparat eingesetzt wurde. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde bei den späteren Apparaten ein längeres, dünnes Metallrohr *H* zwischen Rohrstutzen *S* und Gehäuse *M* eingefügt. Da übrigens diese Ablenkungen mit der Stromrichtung ihr Zeichen wechselten, während die von der Wirkung auf das Scheibchen herrührende Ablenkung stets denselben Sinn hat, so liess sich diese Fehlerquelle und alle ähnlichen, von der Unsymmetrie der Scheibe oder von anderen Ursachen herrührenden auch dadurch eliminiren, dass man stets die

Ablenkung für die beiden entgegengesetzten Stromrichtungen maass und das Mittel aus beiden Werthen nahm. Diese Vorsichtsmaassregel wurde bei sämtlichen Versuchsreihen durchgeführt. Die Berechnung der Mittelwerthe gestaltete sich dadurch etwas umständlicher, dass es nicht möglich war, die Geschwindigkeit ganz genau auf bestimmte Werthe zu reguliren. Es musste daher folgendes Verfahren eingeschlagen werden. Für jede Stromrichtung wurde eine besondere Reihe von Beobachtungen durchgeführt, indem die Ablenkungen für verschiedene Geschwindigkeiten gemessen wurden. Aus jeder Reihe wurden sodann durch graphische Interpolation die Werthe der Ablenkung für bestimmte Werthe der Geschwindigkeit ermittelt, und aus den beiden, so für die gleiche Geschwindigkeit erhaltenen Werthe das Mittel genommen.

Um die Grösse des von der Strömung ausgeübten Drehungsmomentes in absolutem Maasse angeben zu können, ist schliesslich noch die Kenntniss der Grösse der magnetischen Richtkraft erforderlich, die der hydrodynamischen das Gleichgewicht hält. Diese Grösse wurde in bekannter Weise durch Bestimmung des Trägheitsmomentes und der Schwingungsdauer des Systems ermittelt. Ist F diese Richtkraft, a der Radius der Scheibe, c ihre halbe Dicke, ist φ der Winkel, um den das System durch die hydrodynamische Wirkung aus der Ruhelage abgelenkt wird, und ϑ_0 der Winkel der Platten normale mit der Röhrenaxe in der Ruhelage des Systems, so besteht die Gleichung:

$$(8) \quad F \cdot \sin \varphi = \frac{4}{8} a^3 \left(1 - 0,2977 \frac{c}{a} \right) \mu W^2 \sin 2(\vartheta_0 - \varphi).$$

Für $\vartheta_0 = 45^\circ$ und für kleine Ausschläge lässt sich demnach der Ausschlag s beim Scalenabstande r in erster Annäherung durch die Formel ausdrücken:

$$(9) \quad s = \frac{8}{3} \frac{\mu a^3 \left(1 - 0,2977 \frac{c}{a} \right) r W^2}{F}.$$

Es wurden zunächst mit dem älteren Apparat zwei Versuchsreihen mit zwei Scheiben von verschiedener Grösse ausgeführt. Der Index 1 soll sich auf die Versuchsreihe mit der kleineren, der Index 2 auf diejenige mit der grösseren Scheibe

beziehen. Die Dimensionen der verschiedenen Grössen waren bei den beiden Reihen die folgenden:

$$\begin{array}{ll} a_1 = 0,510 \text{ cm} & a_2 = 0,615 \text{ cm} \\ c_1 = 0,033 \text{ cm} & c_2 = 0,035 \text{ cm} \\ r_1 = 2050 \text{ mm} & r_2 = 2094 \text{ mm} \\ F_1 = 1,1679 \text{ cm g sec}^{-2} & F_2 = 1,1324 \text{ cm g sec}^{-2}. \end{array}$$

Der Querschnitt des Stromrohres war in beiden Fällen der gleiche, $q = 15,907 \text{ cm}^2$. Die Luftdichtigkeit aber war etwas verschieden:

$$\mu_1 = 0,001282 \quad \mu_2 = 0,001201.$$

In beiden Fällen war die Scheibe möglichst genau unter 45° gegen die Röhrenaxe eingestellt. Die hier gegebenen Werthe in der Formel (9) eingeführt, ergeben die Scalenausschläge

$$(9a) \quad s_1 = 0,72 \times W^2 \quad \text{und} \quad s_2 = 1,35 \times W^2$$

in Millimetern, wenn die Stromgeschwindigkeit W in cm/sec ausgedrückt wird. Tabelle I enthält in der 2. und 4. Columne die wirklich beobachteten Ausschläge, d. h. diejenigen Ausschläge, die sich aus den Beobachtungen nach dem oben beschriebenen Interpolationsverfahren für die Geschwindigkeiten 3, 4, 5, 6, 7 und 8 cm/sec herleiten liessen. Zum Vergleich sind in den Columnen 3 und 5 die nach Formel (9a) berechneten Ausschläge hinzugefügt, also diejenigen Ausschläge, die für die betreffenden Werthe von W zu erwarten sein würden, wenn man es mit einer stetigen, der früher entwickelten Theorie entsprechenden Strömung zu thun hätte. Die letzte Columne enthält das Verhältniss der mit der grossen und mit der kleinen Scheibe bei gleichem W beobachteten Ausschläge. Dieses Verhältniss ist augenscheinlich constant; sein Mittelwerth beträgt 1,885. Andererseits folgt aus den Formeln (9a) als theoretischer Werth:

$$\frac{s_2}{s_1} = \frac{1,35}{0,72} = 1,874.$$

Die nahe Uebereinstimmung der beiden Werthe führt zu dem Schluss, dass die Formel (9), soweit sie die Abhängigkeit des hydrodynamischen Drehungsmomentes von den Dimensionen der Scheibe ausdrückt, der Wirklichkeit entspricht, d. h., dass das hydrodynamische Drehungsmoment der 3. Potenz des Scheibenradius proportional ist. Dagegen lehrt der Vergleich

der Columnen 2 mit 3 und 4 mit 5, dass die beobachteten Drehungsmomente ihrem absoluten Werthe nach erheblich grösser sind, als die theoretischen, und das Gesetz $s = C \cdot W^2$ findet gleichfalls in den Beobachtungen keine Bestätigung; denn Fig. 2, in der die Ausschläge als Ordinaten, die Stromgeschwindigkeiten als Abscissen aufgetragen sind, zeigt, dass die beobachtete Curve nicht dem Parabelgesetz entspricht, sondern flacher verläuft.

Tabelle I.

W	Kleine Scheibe		Grosse Scheibe		$\frac{s_2}{s_1}$ beob.
	s_1 beob.	s_1 ber.	s_2 beob.	s_2 ber.	
cm/sec	mm	mm	mm	mm	
3	12,2	6,5	23,9	12,2	1,96
4	21,6	11,6	38,7	21,6	1,79
5	29,6	18,1	56,1	33,8	1,89
6	39,5	26,0	74,4	48,7	1,88
7	50,0	35,4	95,3	66,2	1,90
8	60,9	46,2	114,9	86,3	1,89

Es wurde nun zunächst untersucht, ob die Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung auf eine ungleichmässige Vertheilung der Stromgeschwindigkeit über den Querschnitt der Stromröhre zurückzuführen waren. Die bei den obigen Versuchen benutzte Stromröhre war im ganzen nahezu 1 m lang und an beiden Enden mit den beschriebenen Wattefiltern versehen. Es erschien möglich, dass in einer längeren Röhre auch bei gleichmässig vertheilter Einstömungsgeschwindigkeit sich doch in den hinteren Theilen der Röhre eine ungleichmässige Vertheilung mit einem Ueberwiegen der Geschwindigkeit in der Rohrmitte herausbildete. Daher wurden Versuche mit einem ganz kurzen Rohre, unter Benutzung eines neuen, verbesserten Apparates, angestellt. Das Rohr war bei einem Querschnitt von 14,879 cm² nur 5 cm lang, die Luft strömte wieder durch die Wattefilter ein und aus. Bei dieser Anordnung war der Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung aber noch viel grösser als vorher. Die beobachteten Ausschläge waren bei $W = 2$ cm/sec etwa zweimal grösser als die berechneten und wuchsen so viel schneller als W^2 , dass sie für $W = 9$ cm/sec fünfmal zu gross waren. Das

Wattefilter wurde nunmehr entfernt, und es wurden einige Versuchsreihen angestellt, bei denen die Oeffnung entweder ganz frei oder mit einer dünnen, straff gespannten Leinwand bedeckt war. Tabelle II enthält die Ergebnisse der Beobachtungen von vier Versuchsreihen. Die Luft strömte bei allen vier Reihen durch das Wattefilter aus, und das Drahtnetz der Ausströmungsöffnung lag 25 cm hinter der Scheibe. Die Einströmungsöffnung lag bei der ersten und zweiten Reihe 2,5 cm vor der Scheibe und war bei der ersten Reihe ganz frei, bei der zweiten mit der Leinwand überspannt. Bei der dritten und vierten Reihe war die Einströmungsöffnung durch Einschieben eines Rohrstutzens bis auf ca. 18 cm Abstand von der Scheibe vorgeschoben; sie war bei der dritten Reihe frei, bei der vierten mit der Leinwand überspannt. Die in der Tabelle als beobachtet angegebenen Werthe der Ablenkungen sind wieder die durch graphische Interpolation erhaltenen Mittelwerthe aus den beiden bei entgegengesetzten Strömungsrichtungen ausgeführten Beobachtungsreihen. Die letzte Columnne enthält die nach Formel (9) berechneten Werthe der Ablenkungen. Die Constanten des Apparates waren hierbei die folgenden:

$$a = 0,577 \text{ cm}, \quad c = 0,027 \text{ cm}, \quad r = 2055 \text{ mm}, \\ F = 0,8203 \text{ cm gr sec}^{-2}, \quad \mu = 0,001196, \quad s = 1,51 \times W^2.$$

Tabelle II.

W	Beobachtete s				Be-rechnete s
	1	2	3	4	
cm/sec	mm	mm	mm	mm	mm
3	19,0	11,7	23,0	24,2	13,6
4	29,1	17,2	37,5	37,6	24,2
5	41,0	22,8	51,2	51,0	37,8
6	53,3	29,2	65,4	65,4	54,4
7	66,2	35,8	81,0	79,5	74,0
8	77,5	42,6	95,1	92,7	96,7
9	91,1	49,0	109,7	108,0	122,4
10	105,5	55,3	125,3	123,0	151,1
11	124,3	61,0	141,4	141,0	182,8

Die Zahlen der dritten und vierten Beobachtungsreihe sind sehr nahe einander gleich. Daraus folgt, dass, wenn sich die Scheibe ca. 18 cm hinter der Oeffnung befand, der Unterschied in der Bedeckung der Oeffnung von keinem Einfluss

mehr war. Hängt die Scheibe nur 2,5 cm hinter der Einströmungsöffnung, so sind die Ablenkungen kleiner, und eine Bedeckung der Oeffnung mit Leinwand drückt sie dann noch auf die Hälfte herunter. Ein Vergleich mit den Zahlen der letzten Columnne zeigt endlich, dass in allen Fällen die Curve der Beobachtungen wesentlich flacher, als die Curve der berechneten Werthe verläuft (vgl. Fig. 3).

Der eigentliche Schluss aber, den man aus diesen Versuchen ziehen muss, ist ein durchaus negativer, nämlich der, dass es nicht möglich ist, auf dem eingeschlagenen Wege, mittels Strömung der Luft in Röhren, die Beziehung der wirklich beobachteten Drehungsmomente zu den theoretisch berechneten festzustellen, weil nur die *mittlere* Geschwindigkeit W im Rohre gemessen werden kann, der Werth, der für die hydrodynamische Wirkung in Betracht kommenden Geschwindigkeit aber ganz abhängig von den Versuchsbedingungen und durchaus uncontrolirbar ist. Hinsichtlich der Genauigkeit der Ergebnisse möchte ich dazu nur noch bemerken, dass gelegentliche Wiederholungen einzelner Versuche und Versuchsreihen stets unter gleichen Verhältnissen zu gleichen Resultaten geführt haben. Um also eine sichere Kenntniss über die absoluten Werthe der fraglichen Drehungsmomente für bestimmte Luftgeschwindigkeiten zu erlangen, müssen die Versuche entweder mit viel grösseren Mitteln angestellt werden — weitere Röhren und starke Aspiratoren, die viel grössere Geschwindigkeiten zu erreichen gestatten, würden vielleicht bessere Resultate ergeben — oder man muss direct im Freien beobachten und die Windgeschwindigkeit gleichzeitig auf anemometrischem Wege bestimmen, was aber bei der Unsicherheit der Constanten der gebräuchlichen Anemometer auch nicht ohne Bedenken ist. Das gleiche gilt von Versuchen mit Wasserströmung, wie sie Hr. Dwelshauvers angestellt hatte.

Die Versuche in dem angedeuteten Sinne weiterzuführen, ist mir nicht möglich gewesen. Dagegen gestattet der Apparat, auf einem ganz anderen Wege die Thatsachen mit den theoretischen Möglichkeiten zu vergleichen. Bei der bisherigen Beurtheilung der Versuchsergebnisse ist nur die Frage nach dem Werthe der wirksamen Geschwindigkeit in Betracht ge-

zogen worden und die andere Frage nach der Form der Strömung ist noch unerörtert geblieben. Die Abweichungen der Beobachtungen von der Theorie können aber auch dadurch bedingt sein, dass man es gar nicht mit der vorausgesetzten stetigen Strömung zu thun hat. Diese Frage lässt sich sehr einfach dadurch beantworten, dass man die Abhängigkeit des Drehungsmomentes vom Winkel ϑ untersucht. In den theoretischen Betrachtungen am Anfange dieser Abhandlung ist gezeigt worden, dass bei stetiger Strömung das Drehungsmoment proportional mit $\sin 2\vartheta$, bei unstetiger Strömung aber proportional mit $\sin 2\vartheta / (4 + \pi \cos \vartheta)^2$ ist. Diese Formeln gelten allerdings nur für eine zweidimensionale Strömung, also für eine unendlich lange, von geraden, der Drehungsaxe parallelen Rändern begrenzte Platte. Aber man wird mit Sicherheit erwarten können, dass auch eine runde Platte bei unstetiger Strömung an Stelle des zu $\vartheta = 45^\circ$ symmetrischen Verlaufes des Drehungsmomentes einen unsymmetrischen Verlauf mit einer entsprechenden Verschiebung des Maximums aufweisen wird. Indem man also die Abhängigkeit des Drehungsmomentes vom Winkel ϑ untersucht, wird man die Frage entscheiden können, ob eine stetige oder unstetige Strömung vorliegt.

Dieser Ueberlegung gemäss habe ich eine grössere Anzahl von Beobachtungsreihen für verschiedene Werthe des Winkels ϑ ausgeführt. Jede Beobachtungsreihe bestand, wie die früher mitgetheilten, aus zwei Sätzen für entgegengesetzte Stromrichtungen, jeder Satz aus den Beobachtungen der Ablenkung s für 10—12 verschiedene Werthe der Stromgeschwindigkeit W . Aus diesen beiden Sätzen wurden dann jedesmal durch graphische Interpolation die Mittelwerthe der s für die Geschwindigkeiten 3, 4, 5 etc. bis 11 cm/sec abgeleitet. Vor Beginn und nach Schluss einer jeden Beobachtungsreihe wurde der Winkel i gemessen, den die Ebene der Scheibe mit der durch die Spiegelnormale gehenden Verticalebene bildete. Zu diesem Zwecke wurde das ganze in dem Apparat hängende System herausgenommen und an einem Gestell auf einer grösseren Tischplatte so aufgehängt, dass seine Mitte genau über dem einen Eckpunkte eines grossen Papierquadrates von 0,5 m Seitenlänge sich befand. Die diesem Eckpunkt gegenüberliegenden Seiten des Quadrates waren aus

Maassstäben mit Millimetertheilung gebildet. Eine passende, leichte Arretirung verhinderte Schwingungen des Systems, ohne seine verticale Lage zu ändern. Indem man nun einerseits durch Visiren über die Scheibe hinweg den Schnittpunkt der Scheibenebene mit den Maassstäben, andererseits durch Visiren senkrecht zum Spiegel den Schnittpunkt der durch die Spiegelnormale gehenden Verticalebene mit den Maassstäben feststellte, erhielt man Ablesungen, die den gesuchten Winkel i mit einer Genauigkeit von Bruchtheilen eines Grades zu berechnen gestatteten. Dieser Winkel würde direct gleich dem gesuchten Winkel ϑ sein, wenn bei der Authängung im Apparat die Spiegelnormale genau senkrecht zur Röhrenaxe oder senkrecht zu der der Röhrenaxe parallelen, gläsernen Verschlussplatte des Gehäuses stände. Der Winkel η zwischen der Spiegelnormale und der Normale der Glasplatte ist aber überhaupt nicht constant, sondern ändert sich durch die Drehung des Systems bei den Versuchen. Daher musste auch noch η ermittelt werden, um als Correction mit dem richtigen Vorzeichen zu i hinzugefügt den genauen Werth von ϑ zu ergeben. Der Winkel η wurde für die Ruhelage des Systems dadurch bestimmt, dass das Bild der Scala im Spiegel mit dem Bilde in der Glasplatte verglichen wurde. Aus diesem Werthe konnten dann mit Hülfe der gemessenen Ablenkungen der Werth von η und damit der genaue Werth von ϑ für jede einzelne Beobachtung berechnet werden.

Das Verfahren setzt voraus, dass der Winkel zwischen der gläsernen Verschlussplatte und der Röhrenaxe gleich Null sei. Ist dies nicht der Fall, sondern ist der Winkel $= \pm \epsilon$, so sind alle Werthe von ϑ um diesen constanten Betrag zu gross oder zu klein. Auf das Resultat ist diese constante Differenz in der Hauptsache ohne Einfluss. Auch lehren die in Fig. 4 dargestellten Beobachtungsergebnisse, dass dieser Fehler nur geringfügig sein kann.

Da diese ganzen, etwas umständlichen Beobachtungen sich über einen langen Zeitraum erstreckten, unterlagen sowohl die Luftdichte als auch die Richtkraft des Systems gewissen kleinen Schwankungen. Die erstere wurde durch Beobachtung der Temperatur und des Luftdrucks, die letztere dadurch controllirt, dass bei jeder Beobachtungsreihe die Ablenkung des

Systems durch einen bestimmten, in eine genau fixirte Lage gebrachten Magneten gemessen wurde. Den geringfügigen Schwankungen beider Elemente wurde durch entsprechende Correctionen an den Werthen der Ablenkungen Rechnung getragen, um diese Werthe unter sich vollkommen vergleichbar zu machen. Endlich sind bei den grösseren Ablenkungen Correctionen angebracht, um die Ausschläge auf die Proportionalität mit dem Sinus des Drehungswinkels zu reduciren.

Die ganze Untersuchung ist zweimal durchgeführt worden. Das erste Mal hing die Scheibe 18 cm hinter der ganz freien Einströmungsöffnung und 2,5 cm vor der Ausströmungsöffnung des Rohres. Das zweite Mal hing die Scheibe in der Mitte eines 1 m langen Rohres mit leinwandüberdeckter Einströmungsöffnung.¹⁾ Beide Reihen haben die gleichen Resultate ergeben. Es sollen im Folgenden nur die Ergebnisse der zweiten, genaueren Serie angegeben werden. Diese bestand aus zehn Beobachtungsreihen für folgende Werthe von i : 42,5°, 32,7°, 55,1°, 64,5°, 19,2°, 72,7°, 80,6°, 10,8°, 56,9° und 45,6°. Die Ergebnisse sind in Tabelle III in der Weise gruppirt worden, dass jede Gruppe aus allen Reihen diejenigen Werthepaare von s und ϑ umfasst, die demselben Werthe der Geschwindigkeit W zugehören. Jede Gruppe ist nach steigenden Werthen von ϑ geordnet. Fig. 4 gibt den Zusammenhang zwischen s und ϑ in graphischer Darstellung.

Tabelle III.

$W = 3 \text{ cm/sec}$		$W = 4 \text{ cm/sec}$		$W = 5 \text{ cm/sec}$	
ϑ	s	ϑ	s	ϑ	s
	mm		mm		mm
11,5°	9,7	11,4°	15,0	11,4°	21,2
20,1°	15,6	20,0°	23,5	19,8°	34,2
33,2°	22,9	33,0°	36,3	32,8°	52,3
42,7°	26,8	42,5°	41,1	42,2°	59,5
46,6°	26,1	46,4°	42,0	46,1°	61,6
55,7°	25,5	55,5°	40,7	55,2°	62,6
57,6°	25,4	57,4°	40,2	57,1°	60,4
65,4°	21,6	65,2°	34,6	65,0°	52,8
73,8°	15,8	73,1°	25,1	73,0°	39,3
81,5°	8,5	81,4°	14,0	81,3°	21,0

1) Die Dimensionen waren nahezu die gleichen, wie die auf p. 649 angegebenen. Doch kommen hier die absoluten Werthe nicht in Betracht, da es nur auf die relativen Werthe der Ablenkungen ankommt.

$W = 6 \text{ cm/sec}$		$W = 7 \text{ cm/sec}$		$W = 8 \text{ cm/sec}$	
ϑ	s	ϑ	s	ϑ	s
	mm		mm		mm
11,3°	28,3	11,2°	36,2	11,0°	44,9
19,7°	46,0	19,5°	57,0	19,3°	70,7
32,6°	68,9	32,3°	86,8	32,1°	105,5
41,9°	79,7	41,6°	103,0	41,3°	126,9
45,9°	82,5	45,5°	107,9	45,2°	134,4
54,9°	87,1	54,5°	114,1	54,1°	147,7
56,8°	84,1	56,4°	112,8	56,0°	147,2
64,6°	75,1	64,3°	101,9	63,9°	129,6
72,7°	56,3	72,4°	76,9	72,1°	102,3
81,2°	29,7	81,1°	40,8	80,9°	53,6

$W = 9 \text{ cm/sec}$		$W = 10 \text{ cm/sec}$		$W = 11 \text{ cm/sec}$	
ϑ	s	ϑ	s	ϑ	s
	mm		mm		mm
10,9°	53,4	10,8°	63,8	10,6°	75,6
19,1°	84,1	18,9°	99,0	18,7°	115,8
31,8°	125,1	31,5°	147,1	31,2°	168,2
41,0°	150,1	40,7°	175,1	40,3°	202,5
44,8°	161,3	44,4°	188,2	44,0°	215,5
53,7°	177,7	53,2°	212,7	52,7°	247,5
55,5°	178,3	55,1°	211,0	54,6°	244,7
63,4°	164,4	62,9°	202,9	62,4°	242,9
71,7°	127,8	71,3°	158,5	70,8°	194,8
80,7°	68,6	80,5°	85,4	80,2°	104,0

Der Anblick der Curven in Fig. 4 lehrt auf das Deutlichste, dass bei geringen Geschwindigkeiten die Form der Strömung im Wesentlichen dem Gesetze der stetigen Strömung entspricht — für $W = 3$ und 4 cm/sec . liegt das Maximum des Drehungsmomentes offenbar bei $\vartheta = 45^\circ$ — dass dagegen für grössere Geschwindigkeiten, $W = 9, 10$ und 11 cm/sec , der Verlauf der Curve ganz unzweideutig dem entspricht, was man für eine unstetige Strömung erwarten kann. Das Maximum liegt nicht mehr bei 45° , sondern ausgesprochenermaassen zwischen 50° und 60° und sogar ziemlich nahe bei dem Werthe $57,5^\circ$, der für eine unendlich lange rechteckige Scheibe nach der Theorie zu erwarten sein würde. Daraus dürfte der Schluss zu ziehen sein, dass auch für eine runde Scheibe das Drehungsmoment mindestens eine ähnliche Function des Winkels ϑ sein muss, wie sie durch Formel (3) dargestellt wird. Eine strenge Befolgung des Gesetzes

$$M = C \times \frac{\sin 2 \vartheta}{(4 + \pi \cos \vartheta)^2}$$

findet allerdings auch für die Reihe $W = 11$ cm/sec nicht statt, ebensowenig, wie die Reihe $W = 3$ oder $W = 4$ cm/sec. dem Gesetze

$$M = C' \cdot \sin 2 \vartheta$$

vollkommen entspricht. Man erkennt dies aus Tabelle IV, welche in der zweiten Reihe die Werthe des Verhältnisses:

$$s : \frac{\sin 2 \vartheta}{\left(\frac{4}{\pi} + \cos \vartheta\right)^2}$$

für die Beobachtungsreihe $W = 11$, und in der dritten Reihe die Werthe des Verhältnisses: $s : \sin 2 \vartheta$ für die Beobachtungsreihe $W = 3$ enthält, beide Zahlenreihen aus den Beobachtungen berechnet für die in der ersten Reihe angegebenen Werthe von ϑ .

Tabelle IV.

$\vartheta =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$s : \frac{\sin 2 \vartheta}{\left(\frac{4}{\pi} + \cos \vartheta\right)^2} (W = 11)$	1088	931	858	845	880	890	815	661
$s : \sin 2 \vartheta (W = 3)$	24,9	24,3	25,2	25,8	26,4	28,1	28,3	28,9

Die in der zweiten und dritten Reihe dieser Tabelle enthaltenen Werthe würden bei voller Bestätigung der obengenannten Gesetze constant sein. Statt dessen sieht man, dass sie für $W = 3$ mit ϑ zunehmen, für $W = 11$ dagegen mit wachsendem ϑ abnehmen. Besser als aus dieser Tabelle ist der Anschluss der Beobachtungen an die obigen Formeln aus Fig. 5 zu ersehen. Die hier gezeichneten Curven stellen den Verlauf der Drehungsmomente nach den beiden oben genannten Gesetzen dar, und zwar sind die Constanten so gewählt worden, dass die eine Curve ($C = 869$) sich ungefähr der Beobachtungsreihe $W = 11$ cm/sec, die andere ($C' = 26,5$) der Beobachtungsreihe $W = 3$ cm/sec anschliesst. Die Kreuze bedeuten die beobachteten Werthe. Die Darstellung lässt deutlich erkennen, dass auch schon bei der kleinsten Geschwindigkeit der Verlauf von der theoretischen Curve für eine stetige Strömung im Sinne einer Neigung zur un stetigen Strömungsform abweicht. Schon für $W = 3$ cm/sec ist der Anstieg von

0 bis 45° flacher, als der Sinuscurve entspricht, der Abstieg beginnt erst nach 60° und ist entsprechend stärker. Verfolgt man ferner die anderen Curven in Fig. 4, so sieht man, wie sich mit wachsender Geschwindigkeit die Form der unstetigen Curve immer schärfer herausbildet. Der Uebergang aus der stetigen in die unstetige Strömungsform ist also kein plötzlicher, sondern ein allmählicher. Die Wirkung der Reibung, die ja der Entstehung einer Discontinuität in der Strömung entgegenarbeitet, dürfte diese Art des Ueberganges wohl erklärlich erscheinen lassen. Für $W = 11$ cm/sec lagern sich die Beobachtungen ziemlich gut um die theoretische Curve herum; doch sind auch hier offenbar noch systematische Abweichungen vorhanden. Man könnte versucht sein, folgende Ueberlegung anzustellen, um den Anschluss noch befriedigender zu gestalten. Ist die Strömung eine unstetige, so bildet sich hinter der Scheibe ein todter Raum; der von der strömenden Flüssigkeit erfüllte Querschnitt des Rohres ist dadurch an und hinter der Scheibe verengt, um den Querschnitt q' des todtten Raumes. Demnach müsste die Geschwindigkeit in der Weise berechnet werden, dass in Formel (7) an Stelle von q im Nenner $q - q'$ gesetzt würde. In unmittelbarer Nähe der Scheibe, an deren Ränder sich ja die Unstetigkeitsfläche ansetzt, wird q' nahe gleich $f \cdot \cos \vartheta$ gesetzt werden können, unter f die Fläche der Scheibe verstanden. Demnach müsste in Formel (3) als Correctionsglied noch der Factor $q^2 / (q' - f \cdot \cos \vartheta)^2$ hinzugefügt werden. Eine Berechnung mit dieser verbesserten Formel gibt in der That eine weitere Annäherung zwischen der theoretischen Curve und den Beobachtungen; nur die mittleren Werthe um $\vartheta = 50 - 60^\circ$ herum weichen dann noch stärker von der Curve ab. Doch wäre es überhaupt ein müßiges Beginnen, die Discussion der Beobachtungen nach dieser Richtung hin fortsetzen zu wollen, da ja die eigentliche Formel, auf deren Prüfung es doch ankäme, diejenige für eine runde Scheibe bei unstetiger Strömung, nicht bekannt ist. Solange die theoretische Behandlung dieses Falles nicht gelungen ist, solange ist es nicht möglich, zu entscheiden, ob die Abweichungen der Beobachtungen von der Function $\sin 2 \vartheta / (4 + \pi \cos \vartheta)^2$ einer unzutreffenden Anwendung dieser Formel auf eine runde Scheibe zuzuschreiben sind, oder ob ihre Erklärung einfach in äusseren

Versuchsbedingungen zu suchen ist. Der Umstand, dass die Strömung nicht unendlich ausgedehnt ist, sondern in einem Rohre von immerhin beschränktem Querschnitte vor sich geht, dürfte gewiss nicht ohne Einfluss auf die Resultate sein. Wie gross dieser Einfluss ist, könnte aber nur durch vergleichende Versuche mit wesentlich weiteren Röhren gefunden werden, und um in solchen gleiche Geschwindigkeiten zu erhalten, wäre ein viel kräftigerer Aspirator erforderlich gewesen, als er mir zu Gebote stand. Diese Frage konnte also nicht entschieden werden. Doch die Regelmässigkeit der Resultate und ihr angenäherter Anschluss an die Formel (9) machen es entschieden unwahrscheinlich, dass der besagte Umstand von sehr beträchtlichem Einfluss gewesen sein könnte.

Es möge also genügen, aus diesen Beobachtungen den Schluss zu ziehen, dass bei ganz geringen Geschwindigkeiten die Strömungsform die stetige ist, dass sie bei zunehmender Geschwindigkeit allmählich in die unstetige übergeht, und dass die Form der Abhängigkeit des Drehungsmomentes vom Winkel für eine runde Scheibe bei unstetiger Strömung der für eine unendlich lange, rechteckige Scheibe geltenden Function jedenfalls sehr ähnlich sein muss. An der Hand dieser Resultate lassen sich nunmehr auch die anderen vorher mitgetheilten Versuche besser beurtheilen. Aus Fig. 2 und 3 konnte der Schluss gezogen werden, dass die Beobachtungen bei constantem ϑ nicht dem Gesetze $s = \text{const.} \times W^2$ entsprächen, sondern flacheren Verlauf zeigten. Wenn mit wachsendem W die Strömung aus der stetigen in die unstetige Form übergeht, so ist dieses Verhalten ganz erklärlich; denn dann ändert sich mit wachsendem W die Constante in der Formel $s = \text{const.} \times W^2$, und es würde auch dem Charakter der unstetigen Strömung entsprechen, dass diese Constante kleiner würde.

Es dürfte wohl von Interesse sein, die gleiche Untersuchung über die Abhängigkeit des Drehungsmomentes vom Winkel, wie sie hier für Gleichstrom durchgeführt ist, auch für Wechselstrom, d. h. im Schwingungsbauche einer tönenden Luftmasse, auszuführen. Dahin zielende Versuche habe ich angestellt, aber noch nicht den erforderlichen Grad von Genauigkeit dabei erreicht. Das ursprüngliche Ziel der Untersuchung aber, auf den Drehungen der Scheibchen eine

auf theoretischen Grundlagen beruhende, bequeme und sichere Methode zur *absoluten* Messung von Stromgeschwindigkeiten oder Schallstärken aufzubauen, hat sich nach den vorliegenden Beobachtungsergebnissen vorläufig als nicht erreichbar erwiesen. Die weitere Ausgestaltung der Theorie der unsteady Flüssigkeitsströmung ist hierfür in erster Linie erforderlich.

Frankfurt a. M., Inst. d. physik. Vereins, Oct. 1893.

6. *Experimentaluntersuchungen über die elastische Ldngs- und Torsionsnachwirkung in Metallen; von Louis Austin.*

(Aus der Strassburger Dissertation.)

(Hierzu Taf. XII Fig. 6–8.)

Die Thatsache, dass die Deformation eines elastischen Körpers, welcher irgend einer Spannung unterworfen wurde, selbst wenn die Elasticitätsgrenze nicht überschritten war, noch längere Zeit nach der Spannung andauert, wurde bekanntlich zuerst von W. Weber¹⁾ an Seidenfäden beobachtet und von ihm mit dem Namen „elastische Nachwirkung“ belegt.

Weitere Beobachtungen von F. Kohlrausch²⁾ an Glas, Kautschuk, Hartkautschuk und verschiedenen Metallen zeigten folgendes:

I. War ein Körper deformirt, so ist die darauf folgende elastische Nachwirkung nahezu der Deformation proportional.

II. Bei verschiedener Zeitdauer der Deformation ist die Nachwirkung nahe proportional einer Potenz dieser Zeit.

III. Diese Nachwirkung wächst bedeutend mit der Temperatur.

IV. Die Curven, welche den Verlauf der elastischen Nachwirkung nach verschieden starken, während gleicher Zeiträume wirkenden Deformationen darstellen, sind in erster Annäherung einander ähnlich.

V. Die Nachwirkung x nach einer constanten Deformation oder während einer constant wirkenden deformirenden Kraft liess sich in allen Fällen durch die Formel ausdrücken:

$$(1) \quad -\frac{dx}{dt} = \alpha \frac{x}{t^n}; \quad x = C e^{-\alpha t^m},$$

wo $\alpha = am$ und $n = 1 - m$ ist.

Oft genügt die specielle Form ($n = 1$)

$$(2) \quad -\frac{dx}{dt} = \alpha \frac{x}{t}; \quad x = \frac{c}{t^a}.$$

1) W. Weber, Pogg. Ann. **34**. p. 247; **54**. p. 1.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **119**. p. 338; **128**. p. 7. 207. 399; **158**. p. 337; **160**. p. 225.

Hier bedeutet t die Zeit seit dem Aufhören der vorangegangenen Deformation, bez. nach dem plötzlichen Eintreten der deformirenden Kraft, x den Abstand der augenblicklichen Körpergestalt von der endlichen Gleichgewichtsgestalt; a , n , C und c sind Constanten. Die Formel (2) gilt im allgemeinen in denjenigen Fällen, wo der Körper nicht während allzu langer Zeit im Zustande der Spannung verblieb.

Kohlrausch untersuchte hauptsächlich die Nachwirkung bei der Torsion; diejenige bei der Dehnung und Biegung nur an Kautschuk bez. Hartkautschuk.

Die späteren Beobachtungen von zahlreichen Verfassern, soweit sie sich auf die oben unter I bis V gegebenen Verhältnisse bezogen, haben sich durch diese Formeln darstellen lassen.

Eine theoretisch abgeleitete Formel für die elastische Nachwirkung hat Boltzmann¹⁾ gegeben. Dieselbe beruht auf der Annahme, dass eine vorausgegangene Deformation δ , welche während der Zeit $d\theta$ bestanden hatte, eine Nachwirkung hinterlässt, die mit $\delta \cdot d\theta$ und einer Function der seitdem verflossenen Zeit θ proportional ist, ferner, dass verschiedene Nachwirkungen sich einfach superponiren.

Eine specielle Form der Boltzmann'schen Hypothese sagt, dass die Nachwirkung proportional $\delta \cdot (d\theta/\theta)$ ist.

Wenn also ein Körper während der Zeit T die constante Deformation δ erlitten hatte, so wird zu der Zeit t seit dem Aufhören der Spannung eine Nachwirkung x vorhanden sein:

$$x = p \delta \int_t^{t+T} \frac{d\theta}{\theta} = p \delta \log \frac{t+T}{t}$$

wo p eine Constante des Körpers ist.

Beobachtungen über Längsnachwirkung an Metallen sind wohl nur von Miller²⁾ angestellt worden, und zwar in einer Form, die nicht den ganzen Verlauf des Vorganges zu verfolgen gestattete.

Ich habe deshalb auf Veranlassung von Prof. Kohlrausch eine Reihe von Beobachtungen über die Längsnachwirkung

1) Boltzmann, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 7. p. 624.

2) Miller, Sitzungsber. d. k. bayr. Akad. 1878.

verschiedener Drahtsorten ausgeführt und zugleich auch die Nachwirkung einer vorausgegangenen Torsion an denselben Drähten untersucht.

Die Hauptfragen, welche ich in der folgenden Untersuchung zu beantworten suche, sind folgende:

I. Folgt die durch eine Dehnung hervorgerufene elastische Nachwirkung denselben Gesetzen, wie die durch Torsion veranlasste?

II. In welcher Weise hängt die Rückkehr zu der Gleichgewichtslage von der ursprünglichen Gestaltsänderung ab?

III. Sind die Curven der elastischen Längsnachwirkung während einer Belastung und nach derselben lange dauernden Belastung congruent?

IV. Welche Grössenbeziehungen bestehen zwischen der durch Torsion und der durch Dehnung erzeugten Nachwirkung?

Apparat.

Die *Längsnachwirkung* wurde in dem Thurm des physikalischen Instituts untersucht, welcher Drähte von 23 m Länge zu benutzen gestattet und durch seine nördliche Lage die Erhaltung einer hinreichend constanten Temperatur ermöglicht.

Die Drähte, welche zu den Untersuchungen benutzt wurden, waren mittels eiserner Klammern an einem 25 cm dicken Balken, der auf zwei diagonal gegenüberstehenden Pfeilern ruhte, befestigt. Um gegen zufällige Verschiebungen des Aufhängepunktes der Drähte gesichert zu sein, wurde mit Hilfe eines Mikroskopes, welches an einem zweiten Balken angebracht war, von Zeit zu Zeit eine an den einzelnen Drähten, in der Nähe des Aufhängepunktes befindliche Marke beobachtet.

Zur Elimination der Temperaturstörungen wurden zwei Drähte desselben Materials benutzt. Der eine trug ein constantes kleines Gewicht und zugleich die Marke, welche als Nullpunkt bei den Beobachtungen diente; derjenige, an welchem die eigentlichen Untersuchungen über die elastische Nachwirkung angestellt wurden, hing 2 mm neben diesem „Thermometerdraht“ und lief durch das hohle Gewicht, welches diesen gespannt hielt. Am unteren Ende des zweiten Drahtes war die Schale befestigt, welche zur Aufnahme der Gewichte diente, und unter dieser stand ein gewöhnlicher grosser Wasser-

dämpfer. Um Torsionsschwingungen zu verhindern, war jeder Draht mit einem leichten Arm versehen, welcher ohne Zwang zwischen zwei an eisernen Stiften befestigten Stäben spielte.

Die Beobachtungen wurden am Ocularmikrometer eines Mikroskopes ausgeführt, welches Ablesungen bis zu 0,001 mm gestattete. Als Marken dienten Glasfäden, welche mit Siegelack an den Drähten befestigt waren.

Die von Hrn. Thompson ¹⁾ bei seiner Untersuchung über das Gesetz der elastischen Dehnung hergestellten Vorrichtungen konnten hierbei mehrfach benutzt werden.

Es war auch der Versuch gemacht worden, die Bestimmungen mit Hülfe von Spiegel und Scala zu bewerkstelligen; zu diesem Zwecke wurde ein leichter Drahtrahmen, der den Spiegel trug, mit drei Nadelspitzen versehen, von denen zwei in konischen Vertiefungen eines an dem Thermometerdraht befestigten Messingstückes ruhten, während die dritte in ähnlicher Weise einen Stützpunkt an dem Versuchsdrahte fand. Wenn der zweite Draht gespannt war, musste der Rahmen an einem dritten Ruhepunkte durch einen Draht gestützt werden, welcher so angebracht war, dass er den Rahmen aufhing, wenn der zweite Draht sich ausdehnte. Allein, wenn der gespannte Draht von der Belastung befreit wurde und wieder als Stütze für den Rahmen mit Spiegel diente, so war der Nullpunkt auf der Scala gewöhnlich drei oder vier Millimeter verschoben, was die Anwendung dieser Methode unmöglich machte.

Um eine seitliche Bewegung zu verhindern, bewegten sich die Drähte ohne merkliche Reibung etwas unterhalb der Marken in einem von zwei dünnen, aber hinreichend steifen Glasfäden gebildeten Winkel; die Glasfäden waren an einem Rahmen befestigt, der von dem schon oben erwähnten Stifte getragen wurde.

Die Durchschnittstemperatur des Thurmes wurde aus der mit Hülfe eines zweiten Mikroskopes beobachteten Länge des Thermometerdrahtes berechnet.

Bei den Untersuchungen über die *Torsionsnachwirkung* hing der Versuchsdraht in einem Gehäuse an einem mit einer Theilung versehenen Torsionskopfe und trug an seinem unteren

1) J. O. Thompson, Wied. Ann. 44. p. 555. 1892.

Ende einen Spiegel und ein kleines Spannungsgewicht, welches mit einem Wasserdämpfer verbunden war. Um zu grosse Schwingungsamplituden zu verhindern und das untere Ende des Drahtes bei der Anwendung der Torsion an seiner Stelle zu erhalten, ging von dem den Draht spannenden Gewichte ein seitlicher Arm aus, welcher zwischen zwei aufrechten Drähten spielte.

Anordnung der Messungen.

Die Längsnachwirkung. Die beiden Drähte wurden in der oben näher angegebenen Weise befestigt und dann 24 Stunden hindurch mit einem Gewichte belastet, welches doppelt so schwer war, als irgend eines der bei den folgenden Versuchen zu benutzenden Gewichte; hierauf wurden die Drähte von ihrer Belastung befreit und nach Verlauf von 3 bis 8 Tagen die Beobachtungen begonnen. Der ersten Beobachtung an einer Reihe, welche immer $\frac{1}{2}$ Minute nach Entfernung des Gewichtes gemacht wurde, kann kein grosses Gewicht beigelegt werden, da der Draht dann noch nicht vollständig zur Ruhe gekommen war; diese Zahlen sind deshalb bei der Berechnung der Constanten nicht benutzt worden.

Die Torsionsnachwirkung. Die Drähte, welche zur Beobachtung der Torsionsnachwirkung dienten, wurden an dem Kopfe befestigt, einer bedeutenden Torsion unterworfen und dann nach Ruhepausen von mehreren Tagen in einzelnen Fällen von mehreren Wochen, zur Untersuchung benutzt. Die nach Verlauf einer halben Minute gemachten Beobachtungen sind auch hier nicht hinreichend genau, da der Spiegel dann noch in Bewegung war.

Zwischen zwei Messungsreihen wartete man mindestens so lange, bis der Draht in der Zeit, welche für die neue Reihe erforderlich war, keine merkliche Bewegung mehr zeigte.

Die Bedeutung der angewandten Zeichen ist folgende:

τ bezeichnet die Temperatur, W das Belastungsgewicht, L die demselben entsprechende Verlängerung, φ den Torsionswinkel, T die Dauer der Deformation, t die nach der Aufhebung der Deformation bez. nach Eintritt derselben verflossene Zeit, x die Nachwirkung; x_1 ist die für $t = 1$ beobachtete, c die für $t = 1$ berechnete Nachwirkung, Δ ist gleich

x beob. — x berech., λ ist x_1/L bei der Verlängerung. λ' ist x_1/φ bei der Torsion.¹⁾

**Längsnachwirkung eines 23 m langen, 0,30 mm dicken
Messingdrahtes.**

Zugfestigkeit = 4,7 kg, constantes Spannungsgewicht = 0,65 kg, Verlängerung für 1 kg = 36,0 mm.

Als Einheit für die Längsnachwirkung wird in den Tabellen 0,01 mm genommen.

Tabelle I giebt die elastische Längsnachwirkung, welche nach verschieden starken Belastungen in gleichen Zeiträumen und nach gleicher Belastung in verschiedenen Zeiträumen erhalten wurde.

Tabelle Ia.

Dauer $T = 3$ Min.

$W = 0,5$ kg $10^{-2} \cdot L = 1800$ mm				$\tau = 20,7^\circ$ 0,7 kg 2520 mm				19,3° 1 kg 3600 mm				19,7°			
t Min.	x		Δ	x		Δ	x		Δ	x		Δ	x		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0,5	2,0	2,16	—	3,2	3,48	—	4,6	4,85	—						
1	1,6	1,55	+ 0,05	2,4	2,46	— 0,06	3,2	3,48	— 0,26						
2	1,2	1,11	+ 0,09	1,8	1,76	+ 0,04	2,6	2,50	+ 0,10						
3	1,0	0,91	+ 0,09	1,5	1,45	+ 0,05	2,2	2,05	+ 0,15						
5	0,7	0,72	— 0,02	1,2	1,14	+ 0,06	1,8	1,61	+ 0,19						
7	0,5	0,61	— 0,11	1,0	0,97	+ 0,08	1,4	1,37	+ 0,03						
10	0,3	0,51	— 0,21	0,8	0,81	— 0,01	1,2	1,15	+ 0,05						
15	—	—	—	0,6	0,67	— 0,07	0,9	0,95	— 0,05						
20	—	—	—	0,5	0,58	— 0,08	0,8	0,88	— 0,03						
	$c = 1,55$			$c = 2,46$			$c = 3,48$								
	$\alpha = 0,48$			$\alpha = \frac{c}{t^\alpha}$											

Da die sämtlichen von Kohlrausch beobachteten Nachwirkungen nach einer kurz dauernden Deformation sich aus der Formel (2) (p. 659) berechnen liessen, und zwar die meisten mit nahe demselben Exponenten α , so war der Versuch anzustellen, ob die Längsnachwirkung in Metallen dieselbe Beziehung zeigte. Man sieht, dass dies hinreichend genähert der Fall ist. Dass die Nachwirkung nach den grösseren De-

1) x_1 und L bez. x_1 und φ je in gleichem Maass gemessen.

formationen ein wenig langsamer als nach den geringeren verschwindet, stimmt mit den Beobachtungen Kohlrausch's über die Torsion von Metalldrähten.

Tabelle Ib.

$$W = 1 \text{ kg, } 10^{-2} \cdot L = 8600 \text{ mm}$$

$$T = 27 \text{ Min.}$$

$$\tau = 20,0^\circ$$

$$T = 81 \text{ Min.}$$

$$\tau = 19,7^\circ$$

t Min.	x		Δ	x		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.	
1	10,2	10,13	+ 0,07	16,0	15,89	+ 0,11
2	8,8	8,78	+ 0,02	13,8	14,06	- 0,26
3	7,8	7,96	- 0,16	12,8	12,92	- 0,12
5	6,8	6,91	- 0,11	11,4	11,44	- 0,04
7	6,1	6,21	- 0,11	10,6	10,44	+ 0,16
10	5,4	5,48	- 0,08	9,2	9,38	- 0,18
15	4,6	4,67	- 0,07	8,2	8,18	+ 0,02
20	4,0	4,12	- 0,12	7,4	7,34	+ 0,06
30	3,4	3,39	+ 0,01	6,4	6,21	+ 0,19
40	3,2	2,90	+ 0,30	—	—	—
50	2,8	2,55	+ 0,25	5,0	4,87	+ 0,13
70	2,0	2,06	- 0,06	—	—	—
80	—	—	—	3,8	3,75	+ 0,05
110	—	—	—	3,2	3,08	+ 0,12

$$C = 18,80; a = 0,618$$

$$C = 27,00; a = 0,530$$

$$m = 0,30 \quad x = C e^{-a t^m}$$

Ebenso ist mit jenen Beobachtungen in Uebereinstimmung, dass die Nachwirkung nach länger dauernden Deformationen sich der Specialformel (2) nicht fügt, sondern die allgemeine Formel verlangt.

Kohlrausch fand ferner, dass bei einer bestimmten Temperatur der Werth von x_1 nahezu dem Drehungswinkel φ bei der Torsionsnachwirkung oder dem Belastungsgewicht W bei der Längsnachwirkung und ausserdem einer Potenz der Zeitdauer T proportional ist, oder:

$$x_1 = K W T^p.$$

Um diese Beziehung für die Längsnachwirkung zu prüfen, habe ich die Beobachtungen der Tab. I und ferner einige andere benutzt, welche nicht ausführlich wiedergegeben sind.

Alle Beobachtungen (Tab. II) sind auf die Temperatur $20,0^\circ$ reducirt (vgl. S. 667).

Setzt man $x_1 = 2,13 \cdot W T^{0,46}$, so erhält man

Tabelle II.

W	T	x_1 beob.	x_1 ber.	Δ
1 kg	1 Min.	2,14	2,13	+ 0,01
1 "	3 "	3,23	3,58	- 0,30
1 "	9 "	5,80	5,85	- 0,05
1 "	27 "	10,20	9,70	+ 0,50
1 "	81 "	16,12	16,08	+ 0,04
0,7 "	3 "	2,44	2,47	- 0,03
0,5 "	3 "	1,58	1,76	- 0,18

Die Verlängerung des Drahtes für ein Gewicht von 1 kg beträgt 36 mm. Ersetzt man hiernach die Belastung W durch die Verlängerung L , so bekommt man also mit Rücksicht darauf, dass x_1 in 0,01 mm ausgedrückt ist, für 20,0° und $T = 1$ Min.

$$\lambda = \frac{x_1}{L} = 0,00059.$$

Torsionsnachwirkung eines 35 cm langen, 0,3 mm dicken Messingdrahtes.

Von diesen Beobachtungen, welche durchweg den schon bekannten Beziehungen folgten, theile ich nur eine kleine Zahl mit.

Tabelle III zeigt in den Resultaten dreier Beobachtungsreihen den Verlauf der Nachwirkung für verschieden starke Torsion, φ bedeutet den Drehungswinkel, die anderen Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle I.

Tabelle III.

Dauer $T = 2$ Min.

$\varphi = 30^\circ$; $\tau = 23,3^\circ$. $\varphi = 60^\circ$; $\tau = 23,2^\circ$. $\varphi = 90^\circ$; $\tau = 23,6^\circ$.

t	x		Δ	x		Δ	x		Δ
Min.	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0,5	4,0	4,50	—	8,0	8,56	—	12,8	13,23	—
1	2,9	2,99	-0,09	5,5	5,69	-0,19	8,5	8,79	-0,29
2	2,1	1,99	+0,11	4,0	3,78	+0,22	6,0	5,84	+0,16
3	1,8	1,56	+0,24	3,1	2,98	+0,12	4,8	4,60	+0,20
5	1,0	1,16	-0,16	2,4	2,20	+0,20	3,6	3,40	+0,20
7	0,9	0,95	-0,05	2,0	1,81	+0,19	2,9	2,79	+0,11
10	0,8	0,77	+0,03	1,3	1,46	-0,16	2,1	2,26	-0,16
15	—	—	—	1,1	1,15	-0,05	1,8	1,78	+0,02
20	—	—	—	0,9	0,97	-0,07	1,5	1,50	$\pm 0,00$
	$c = 2,99$			$c = 5,69$			$c = 8,79$		

$$\alpha = 0,59 \quad r = \frac{c}{t^\alpha}.$$

x ist hier in Scalentheilen, welche einzeln gleich $0,018^\circ$ sind, gegeben. Der Werth von x_1 für $T = 1$ und $\tau = 20^\circ$ ist durch den Drehungswinkel ausgedrückt:

$$\lambda' = \frac{0,018 \cdot x_1}{\varphi} = 0,0011.$$

Vergleicht man dieses Resultat mit den entsprechenden für die Dehnung erhaltenen, so ergibt sich: $\lambda' = 1,9 \lambda$

Der Einfluss der Temperatur. Beobachtungen über den Einfluss der Temperatur auf die Dehnungsnachwirkung liessen sich leider nur lückenhaft ausführen.

Tabelle IV gibt Werthe von x_1 bei der Torsion für $\varphi = 120^\circ$ und $T = 1$ Min. bei vier, und diejenige bei der Dehnung für $W = 1$ kg und $T = 3$ Min. bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle IV.

Torsion		Dehnung	
τ	x_1	τ	x_1
23°	7,8	20°	8,3
19°	7,1	—	—
16°	6,7	—	—
11°	5,8	10°	2,4

Die Beobachtungen bestimmen den Werth des Temperaturcoefficienten γ , welcher den Zuwachs der Nachwirkung in Theilen von derjenigen bei 10° für einen Temperaturzuwachs von 1° angibt, für die Torsion nahezu:

$$\gamma = 0,029.$$

Der Werth für die Längsnachwirkung wird $\gamma = 0,037$ gefunden. Die Beobachtungen sind nicht genau genug, um zu entscheiden, ob der Unterschied wirklich vorhanden ist.

Der Einfluss der Temperaturänderungen auf den Werth von α ist, wenn überhaupt vorhanden, äusserst gering; aus einigen meiner Resultate schliesse ich indessen, dass α mit wachsender Temperatur ein wenig abnimmt.

Nachwirkung am Messing nach länger anhaltender Belastung. Die genaue Beobachtung der Nachwirkung nach dauernder Dehnung ist höchst schwierig, da selbst eine kleine Belastung, lange genug angewandt, hinreichend zu sein scheint, um eine

dauernde Veränderung in einem Drahte zu erzeugen. Aus diesem Grunde konnten keine absolut sicheren Schlüsse hinsichtlich des gegenseitigen Verhaltens der Curven während der Belastung und nach der Entlastung gezogen werden.

In Fig. 6 sind drei Paare von Curven wiedergegeben: die ausgezogenen Linien stellen den Verlauf der Nachwirkung während der Belastung, die punktirten Linien den Verlauf nach der Entlastung dar. Die Curven (1) und (2) beziehen sich auf die Temperatur 20°, Curve (3) auf 10°.

Die von Hrn. Kohlrausch ¹⁾ an Gummifäden angestellten Untersuchungen zeigten, dass für kleine Gestaltsänderungen die beiden Curven mehr und mehr congruent werden, sodass sie für eine sehr kleine Aenderung wahrscheinlich zusammenfallen würden. In Uebereinstimmung hiermit finden sich in Curve Nr. 3 zwischen Belastungs- und Entlastungscurven nur kleine Unterschiede.

Die grossen Unterschiede in Nr. 1 können meiner Ansicht nach auf dauernde Gestaltungsänderung durch die Belastung zurückkommen.

Längsnachwirkung eines 23 m langen, 0,29 mm dicken Kupferdrahtes.

Zugfestigkeit = 2,3 kg; constantes Spannungsgewicht = 0,44 kg; Verlängerung für 1 kg = 28,0 mm.

Tabelle Va.

Dauer $T = 0,5$ Min.

$W = 0,25$ kg

$W = 0,5$ kg

$W = 0,6$ kg

$L = 700$; $\tau = 18,0^\circ$.

$L = 1400$; $\tau = 20,3^\circ$.

$L = 1680$; $\tau = 18,6^\circ$.

t Min.	x		Δ	x		Δ	x		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0,5	1,2	0,90	—	2,8	2,58	—	4,0	3,47	—
1	0,8	0,71	+0,09	2,0	2,00	$\pm 0,00$	2,6	2,74	-0,14
2	0,6	0,56	+0,04	1,6	1,58	+0,02	2,2	2,16	+0,04
3	0,5	0,49	+0,01	1,4	1,38	+0,02	2,0	1,88	+0,12
5	0,3	0,41	-0,11	1,2	1,16	+0,04	1,6	1,58	+0,02
7	—	—	—	1,0	1,03	-0,03	1,4	1,41	-0,01
10	0,2	0,33	-0,13	0,9	0,92	-0,02	1,3	1,25	+0,05
15	—	—	—	0,8	0,80	$\pm 0,00$	1,1	1,09	+0,01
20	—	—	—	0,7	0,74	-0,04	1,0	1,01	-0,01
$c = 0,713$				$c = 2,002$			$c = 2,737$		

$$\alpha = 0,34 \quad x = \frac{c}{t^\alpha}$$

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 387. 1876.

Tabelle Vb.

$W = 0,5 \text{ kg,}$ $10^{-2} L = 1400 \text{ mm.}$
 $T = 3 \text{ Min.; } \tau = 10,0^\circ.$ $T = 20 \text{ Min.; } \tau = 10,1^\circ.$

t	x		Δ	x		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.	
1	3,6	3,67	-0,07	7,7	7,67	+0,03
2	3,2	3,10	+0,10	6,7	6,61	+0,09
3	2,8	2,76	+0,04	6,0	5,99	+0,01
5	2,3	2,33	-0,03	5,3	5,21	+0,09
7	2,0	2,05	-0,05	4,6	4,69	-0,09
10	1,8	1,75	+0,05	4,0	4,15	-0,15
15	1,4	1,42	-0,02	3,5	3,53	-0,03
20	1,1	1,18	-0,08	3,0	3,09	-0,09
30	0,9	0,84	+0,06	2,5	2,47	+0,03
50	—	—	—	1,7	1,69	+0,01
70	—	—	—	1,8	1,17	+0,13

$c = 3,67$ $p = 0,001370$

$c = 7,67$ $p = 0,002515$

$$x = c - p L \log t.$$

Während Kupfer einerseits für eine bestimmte Gestaltsänderung eine grössere Nachwirkung zu erkennen gibt, als die anderen untersuchten Metalle, lässt es andererseits infolge seiner niedrigen Elasticitätsgrenze nur die Anwendung von Gewichten zu, welche verhältnissmässig kleiner sind, als die bei Messing benutzten.

Die drei ersten Reihen sind nach Formel (2) berechnet und lassen hinsichtlich der Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werthen nichts zu wünschen übrig; α ist hier etwas kleiner als Messing.

Die beiden letzten Reihen der Tabelle V habe ich nach der von Boltzmann angegebenen Formel (p. 660) zu berechnen versucht, jedoch gefunden, dass die Formel keine befriedigenden Resultate liefert.

Dagegen gibt die Formel $x = c - p L \log t$ Werthe, welche mit der Beobachtung gut übereinstimmen. Diese Formel ist praktisch gleich derjenigen, von welcher Prof. Kohlrausch¹⁾ in anderer Weise ausging, als er der Formel für $T = \infty$ einen Sinn zu geben suchte.

Die elastische Nachwirkung im Kupfer wächst verhältniss-

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 160. p. 225. 1877.

mässig etwas schneller als das Gewicht W ; sie lässt sich für $T = 0,5$ min. und $\tau = 20,0^\circ$ darstellen durch:

$$x_1 = 2,62 W + 2,97 W^2 = 0,00094 L + 0,00000038 L^2.$$

Wir erhalten dann

Tabelle VIa.

W	x_1 beob.	x_1 ber.	Δ
0,25 kg	0,84	0,84	+ 0,00
0,50 „	1,99	2,05	- 0,06
0,60 „	2,68	2,64	+ 0,04

Die Abhängigkeit von der Dauer T stellen wir für die Belastung 0,5 kg und die Temperatur $20,0^\circ$ dar durch

$$x_1 = 2,71 \cdot T^{0.44}$$

und bekommen

Tabelle VIb.

T	x_1 beob.	x_1 ber.	Δ
0,5	1,99	2,00	- 0,01
1	2,70	2,71	- 0,01
8	4,68	4,39	+ 0,29
20	10,01	10,11	- 0,10

Zusammenfassend können wir also für 20° schreiben:

$$x_1 = (0,00127 L + 0,0000005 \cdot L^2) \cdot T^{0.44}.$$

Torsionsnachwirkung am Kupferdraht.

Tabelle VII.

$T = 1$ Min.

$\varphi = 20^\circ; \tau = 20,2^\circ.$ $\varphi = 30^\circ; \tau = 19,9^\circ.$ $\varphi = 40^\circ; \tau = 18,6^\circ.$

t	x		Δ	x		Δ	x		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0,5	11,5	11,19	—	18,0	17,57	—	25,5	24,79	—
1	7,9	7,86	+ 0,04	12,5	12,34	+ 0,16	17,6	17,41	+ 0,19
2	5,4	5,52	- 0,12	8,8	8,66	+ 0,14	12,5	12,23	+ 0,27
3	4,4	4,49	- 0,09	6,9	7,04	- 0,14	9,8	9,94	- 0,14
5	3,4	3,46	- 0,06	5,1	5,43	- 0,33	7,4	7,66	- 0,26
7	2,9	2,91	- 0,01	4,4	4,57	- 0,17	6,2	6,45	- 0,25
10	2,5	2,43	+ 0,07	3,8	3,81	- 0,01	5,2	5,38	- 0,18
15	2,1	1,98	+ 0,12	3,2	3,10	+ 0,10	4,3	4,37	- 0,07
20	1,9	1,71	+ 0,19	2,8	2,68	+ 0,12	3,5	3,78	- 0,28
	$c = 7,86$			$c = 12,34$			$c = 17,41$		

$$\alpha = 0,51 \quad x = \frac{c}{t^\alpha}.$$

Für grössere Torsionen scheint die Rückkehr zur Ruhelage ein wenig schneller vor sich zu gehen, als für kleinere.

Der Werth von α ist grösser als bei der Dehnung, aber nicht so gross, wie bei Messing; x_1 wächst etwas schneller als der Drehungswinkel, und für $T = 1$ Min. und $\tau = 20,0^\circ$ findet man, da jeder Scalentheil gleich $0,014^\circ$ ist,

$$x_1 = 0,00454 \varphi + 0,000046 \varphi^2.$$

Es ist also für kleine Torsionswinkel von der Dauer 1 Min. bei 20°

$$\lambda' = 0,0045.$$

Für die Längsnachwirkung ergab sich $\lambda = 0,00127$, mithin

$$\lambda' = 3,6 \lambda.$$

Einfluss der Temperatur auf Kupfer. In Tab. VIII sind für verschiedene Temperaturen die Nachwirkungen zusammengestellt, wie sie sich bei der Torsion für $\varphi = 20^\circ$ und $T = 1$ Minute, und bei der Dehnung für $W = 0,5$ kg und $T = 0,5$ Minuten ergeben haben:

Tabelle VIII.

τ	x_1 Torsion	x_1 Dehnung
20°	7,8	2,0
15°	6,8	—
12°	6,2	—
10°	—	1,6

Für γ findet man bei der Torsion 0,034, also nahe denselben Werth, wie für den Temperaturcoefficienten von Messing, für die Dehnung 0,025.

Nachwirkung im Kupfer nach länger dauernder Belastung. Kupfer zeigt in bedeutend stärkerem Maasse als Messing die Eigenschaft, bei anhaltender Belastung eine dauernde Veränderung zu erleiden; die Untersuchung war dementsprechend noch schwieriger; aber die Schlüsse, die wir aus den Beobachtungen ziehen können, sind befriedigender, als es bei Messing der Fall war.

Fig. 2 zeigt zwei Paare von Curven; die ausgezogenen Linien stellen, wie früher, die Nachwirkungscurve während der

Belastung, die punktirten Linien ebenso den Verlauf der Nachwirkung nach der Entlastung dar.

Nr. 1 ($W = 0,3$ kg, $T = 5500$ Minuten. Durchschnittstemperatur $\tau = 10,1^\circ$) zeigt eine dauernde Veränderung, welche nahezu ein Viertel der ganzen Curvenhöhe beträgt, und es ist somit zwecklos, einen Vergleich zwischen den beiden Theilen anzustellen.

Nr. 2 ($W = 0,15$ kg, $T = 2800$ Minuten, Durchschnittstemperatur $\tau = 11^\circ$) lässt eine dauernde Veränderung von einem Sechszehntel der ganzen Curvenhöhe erkennen; dass dies wirklich als eine dauernde Veränderung und nicht etwa als eine Folge der langsameren Rückkehr der punktirten Linie anzusehen ist, kann ich mit Bestimmtheit behaupten, weil ich den Draht länger als eine Woche nach der zuletzt eingetragenen Messung beobachtet und gefunden habe, dass die Stellung der Marke während dieser Zeit sich nicht um $0,001$ mm änderte. Ich halte es daher für wahrscheinlich, dass die Curven, falls keine Veränderung stattgefunden hätte, coincidiren würden; mag dies aber der Fall sein oder nicht, soviel ist jedenfalls sicher, dass *die durch lange dauernde Belastung hervorgerufene Nachwirkung zu ihrem Verschwinden ungefähr ebensoviel Zeit braucht, als vorher zu ihrer Erzeugung erforderlich war.*

Längsnachwirkung an einem 23 m langen und 0,82 mm dicken Silberdraht.

Zugfestigkeit = 3,8 kg; constantes Spannungsgewicht = 0,65 kg; Verlängerung für 1 kg = 38,0 mm.

Der gemeinschaftliche Exponent α , mit welchem die vier ersten Beobachtungen berechnet sind, ist kleiner, als bei Messing und Kupfer. In den ersten drei Reihen ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen gut. Die vierte Reihe ($W = 1$ kg) zeigt keine so grosse Uebereinstimmung, und die Vermuthung liegt nahe, dass vielleicht in diesem Falle die Belastungen der Elasticitätsgrenze etwas zu nahe gekommen waren, wodurch die Nachwirkung unregelmässig zu werden scheint.

Es scheint freilich andererseits auch, als ob die Nachwirkung nach grösseren Dehnungen etwas rascher ablaufe.

Ein grösseres α würde die dritte und noch mehr die vierte Reihe verbessern.

Tabelle IXa.

 $T = 1 \text{ Min.}$

$W = 0,4 \text{ kg}$ $10-2 L = 1520$ $\tau = 10,0^\circ$ $0,6 \text{ kg}$ 2280 $9,8^\circ$ $0,8 \text{ kg}$ 3040 $9,0^\circ$ 1 kg 8800 $9,9^\circ$

t	x			x			x			x		
Min.	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ	beob.	ber.	Δ
0,5	1,6	1,31	—	2,3	2,08	—	2,7	2,37	—	3,8	3,56	—
1	1,1	1,09	+0,01	1,7	1,72	-0,02	2,0	1,97	+0,03	3,0	2,95	+0,05
2	0,9	0,90	$\pm 0,00$	1,4	1,43	-0,03	1,7	1,63	+0,07	2,6	2,45	+0,15
3	0,8	0,81	-0,01	1,3	1,28	+0,02	1,5	1,46	+0,04	2,3	2,19	+0,11
5	0,7	0,71	-0,01	1,2	1,12	+0,08	1,2	1,28	-0,08	2,0	1,91	+0,09
7	—	—	—	1,0	1,02	-0,02	1,1	1,16	-0,06	1,7	1,74	-0,04
10	0,6	0,59	+0,01	0,9	0,93	-0,03	1,0	1,06	-0,06	1,5	1,58	-0,08
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	1,42	-0,22
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	1,31	-0,31

 $c = 1,090$ $c = 1,722$ $c = 1,968$ $c = 2,951$

$$\alpha = 0,27 \quad x = \frac{c}{t^\alpha}$$

Tabelle IXb.

 $W = 0,6 \text{ kg}$ $L = 2280$

$T = 10 \text{ Min.}; \tau = 9,0^\circ$ $T = 30 \text{ Min.}; \tau = 7,8^\circ$

t	x		Δ	x		Δ
Min.	beob.	ber.		beob.	ber.	
1	3,4	3,48	-0,08	6,2	6,28	-0,08
2	3,0	2,95	+0,05	5,5	5,54	-0,04
3	2,7	2,64	+0,06	5,2	5,10	+0,10
5	2,2	2,25	-0,05	4,6	4,56	+0,04
7	2,0	1,99	+0,01	4,2	4,20	$\pm 0,00$
10	1,8	1,71	+0,09	3,8	3,81	-0,01
15	1,4	1,40	$\pm 0,00$	3,4	3,38	+0,02
20	1,2	1,18	+0,02	3,2	3,07	+0,13
40	0,6	0,65	-0,05	2,3	2,33	-0,03
60	—	—	—	1,9	1,89	+0,01
80	—	—	—	1,5	1,58	-0,08

 $c = 3,48$ $c = 6,28$ $p = 0,000776$ $p = 0,001082$

$$x = c - p L \log t$$

Diejenigen Reihen, welche die Nachwirkung für grössere Werthe von T angeben, sind nach der Formel $x = c - p L \log t$

berechnet und zeigen sehr gute Uebereinstimmung mit der Beobachtung.

Auch die Reihen Nr. 1 bis 3 lassen sich hiernach gut darstellen.

Tabelle X.

T	x_1 beob.	x_1 ber.	Δ
0,5	1,56	1,71	- 0,15
1	2,23	2,23	\pm 0,00
3	3,72	3,39	+ 0,33
10	4,52	5,35	- 0,83
30	8,56	8,12	+ 0,44

Die obige Tabelle gibt für verschiedene Werthe von T und für $W = 0,6$ kg und $\tau = 20^\circ$ die entsprechenden Werthe von x_1 .

Die Rechnung geschieht nach:

$$x_1 = 2,23 \cdot T^{0,38}.$$

x_1 ändert sich ungefähr proportional mit W und als allgemeinen Ausdruck bei $\tau = 20^\circ$ können wir schreiben:

$$x_1 = 3,74 \cdot W \cdot T^{0,38},$$

oder durch die Verlängerung ausgedrückt:

$$x_1 = 0,00098 L \cdot T^{0,38} \text{ also } \lambda = 0,00098.$$

Torsionsnachwirkung des Silbers.

Die Resultate, welche drei Beobachtungsreihen bezüglich der Torsionsnachwirkung in dem Silberdrahte für $T=1$ Minute ergeben, sind in Tab. XI enthalten.

Die theoretischen Werthe wurden mit $\alpha = 0,49$ für alle Reihen nach Formel (2) berechnet. x_1 ist sehr nahe proportional zu φ und für $\tau = 20^\circ$ ergibt sich in Scalentheilen $x_1 = 0,129 \varphi$, oder durch Multiplication mit 0,014 (dem Werthe eines Scalentheiles in Bogengraden):

$$\lambda' = 0,014 \frac{x_1}{\varphi} = 0,0018;$$

hieraus folgt für $\tau = 20^\circ$

$$\lambda' = 1,84 \lambda.$$

Tabelle XI.

 $T = 1 \text{ Min.}$ $\varphi = 60^\circ; \tau = 18,2^\circ. \quad \varphi = 90^\circ; \tau = 17,2^\circ. \quad \varphi = 150^\circ; \tau = 20,0^\circ.$

t	x		Δ	x		Δ	x		Δ
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0,5	9,5	10,28	- 0,78	14,5	14,79	- 0,29	28,0	28,05	- 0,05
1	7,2	7,32	- 0,12	10,2	10,53	- 0,33	19,8	19,97	- 0,17
2	5,4	5,21	+ 0,19	7,8	7,50	+ 0,30	14,3	14,22	+ 0,08
3	4,4	4,28	+ 0,12	6,1	6,16	- 0,06	11,1	11,67	- 0,57
5	3,3	3,33	- 0,03	4,9	4,79	+ 0,11	9,4	9,08	+ 0,32
7	2,7	2,32	- 0,12	4,2	4,06	+ 0,14	8,0	7,70	+ 0,30
10	2,3	2,37	- 0,07	3,6	3,41	+ 0,19	6,8	6,46	+ 0,34
15	—	—	—	—	—	—	5,4	5,30	+ 0,10
20	—	—	—	—	—	—	4,6	4,60	$\pm 0,00$
40	—	—	—	—	—	—	3,6	3,28	+ 0,32
$c = 7,32$				$c = 10,53$			$c = 19,97$		

$$\alpha = 0,49 \quad x = \frac{c}{t^2}.$$

Prof. Kohlrausch¹⁾ fand bei seinen Untersuchungen über die Torsionsnachwirkung bei Silber an einem Drahte, welcher 125 mm lang war und einen Durchmesser von 0,092 mm hatte, für eine Torsion von 1 Minute bei 20° Temp. $\alpha = 0,39$ und $\lambda' = 0,00102$, wir dagegen 0,49 und 0,0018.

Dieser Unterschied liess mich vermuthen, dass vielleicht der Durchmesser des Drahtes die Nachwirkung beeinflussen könnte. Ich liess daher ein Stück des zu den obigen Untersuchungen benutzten Drahtes bis fast auf die Hälfte des früheren Durchmessers ausziehen, konnte indess nicht finden, dass diese Reduction des Durchmessers die Nachwirkung irgendwie ändert. Es ist daher eher wahrscheinlich, dass der Umstand, dass mein Draht reines Silber, der von Kohlrausch gebrauchte aber ein wenig legirt war, die erwähnte Verschiedenheit bedingt hat.

Einfluss der Temperatur. Der Einfluss der Temperatur auf die Nachwirkung bei Silber scheint nahe derselbe zu sein, wie bei Messing. Es liegen aber nur Untersuchungen an der Torsion vor.

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 342. 1876.

Tabelle XII.

 $\varphi = 120^\circ$; $T = 1 \text{ Min.}$

τ	x_1 (Torsion)
20°	15,8
16°	14,4
12°	12,3
8°	11,1

Hieraus folgt als Werth für den Temperaturcoefficienten:

$$\gamma = 0,036.$$

Längsnachwirkung bei länger dauernder Belastung. Fig. 3 zeigt zwei Curven, welche den Verlauf der Nachwirkung während der Belastung und nach der Entlastung für $T = 2880 \text{ Minuten}$ und $W = 0,4 \text{ kg}$, bez. $W = 0,2 \text{ kg}$ wiedergeben. Die Resultate sind ähnlich wie bei Messing und Kupfer.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Die elastische Längsnachwirkung in Metallen scheint im allgemeinen denselben Gesetzen zu folgen, wie die Torsionsnachwirkung; sie ist nahezu der ursprünglichen Gestaltsänderung proportional; die Curven, welche ihre Abnahme darstellen, sind nahe ähnliche, solange die Dauer der vorausgehenden Deformation klein bleibt. Für längere Dauer sinkt die Curve langsamer.

Die Nachwirkung wächst mit der Temperatur. Die letztere hat auf die Schnelligkeit des Verschwindens der Nachwirkung sehr geringen Einfluss.

Der Verlauf der Nachwirkung x nach einer kurz dauernden Deformation lässt sich für Dehnung und für Torsion darstellen durch Kohlrausch's Formel:

$$-\frac{dx}{dt} = \alpha \frac{x}{t} \quad \text{oder} \quad x = \frac{c}{t^\alpha}.$$

In der folgenden Tabelle stellt λ' bez. λ für Torsion bez. Dehnung die Nachwirkung bei 20° nach einer Deformation Eins, welche 1 Minute bestanden hatte und vor 1 Minute aufgehoben war. γ ist der Zuwachs der Torsionsnachwirkung auf $+1^\circ \text{ Temp.}$, ausgedrückt in Bruchtheilen der für 10° geltenden Nachwirkung.

Tabelle XIII.

	α		λ'		λ		γ
	Torsion	Dehnung	Torsion	Dehnung	$\frac{\lambda'}{\lambda}$		
Messing	0,59	0,48	0,0011	0,00059	1,9	0,029	
Kupfer	0,51	0,34	0,0045	0,0018	3,6	0,034	
Silber	0,49	0,27	0,0018	0,00098	1,8	0,036	

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Längsnachwirkung viel geringer als die Torsionsnachwirkung, und dass α (Torsion) grösser als α (Dehnung) ist.

Die Nachwirkungen in Kupfer, Silber und Messing verhielten sich zu einander ungefähr wie 7:3:2 bei der Torsion und wie 4:3:2 bei der Dehnung. (Die ersteren Beobachtungen sind genauer als die letzteren.)

Der Temperaturcoefficient liegt bei der Torsion für alle drei untersuchten Metalle nicht weit von $1/30$. Für die Ausdehnung scheint er ungefähr denselben Betrag zu erreichen.

Die Resultate, betreffend den Verlauf der Nachwirkung während und nach einer lange dauernden Belastung, sind wenig befriedigend, da sie alle eine dauernde Veränderung des Drahtes vermuthen lassen; es geht aus ihnen nur hervor, dass für nicht zu grosse, mehrere Tage dauernde Spannungen die Nachwirkung anscheinend zu ihrem Verschwinden ebensoviel Zeit braucht, wie für ihre Erzeugung, und dass die beiden Curven, wenn die Spannungen klein sind, ungefähr denselben Verlauf nehmen.

Aus den am Silberdrahte angestellten Untersuchungen scheint zu folgen, dass die Nachwirkung von dem Durchmesser des Drahtes wenig beeinflusst wird.

7. *Ueber die Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen; von H. Lüdtkke.*

(Inauguraldissertation. Greifswald 1898; für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

I. Einleitung.

H. Vogel¹⁾ unterscheidet in seiner Abhandlung „Ueber die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt“ drei Modificationen des Silbers: 1. das baumförmige, krystallinische Silber; 2. das Spiegelsilber; 3. körnig-pulveriges Silber. Er untersucht weiter, in welcher dieser drei Modificationen das Silber bei den verschiedensten Reduktionsverfahren auftritt, und welche Eigenschaften jede Modification zeigt.

Durch verschiedene andere Untersuchungen hat dieser Gegenstand erneutes Interesse hervorgerufen. Man hat gefunden, dass das Silber unter Umständen in allotropem oder colloidalem Zustande ausgeschieden wird. Besonders charakteristisch für diese Formen des Silbers ist, wie Oberbeck²⁾ gefunden hat, die geringe electricische Leitungsfähigkeit im Vergleich mit der des gewöhnlichen Silbers. Durch die verschiedensten Mittel, wie Wärme, Licht, Chemikalien, Druck etc. kann das allotrope Silber in Modificationen umgewandelt werden, die dem gewöhnlichen Silber weit näher stehen und dementsprechend die Electricität gut leiten. Auch nimmt mit der Zeit der Leitungswiderstand der meisten allotropen Silberarten beträchtlich ab.

Von Interesse ist nun, unter den schon von Vogel unterschiedenen Zuständen des Silbers vor allem einmal das Spiegelsilber genauer zu untersuchen. Von einer bestimmten Sorte von Silberspiegeln hat nämlich Oberbeck³⁾ gefunden, dass auch ihr electricischer Leitungswiderstand mit der Zeit in be-

1) H. Vogel, Pogg. Ann. 117. p. 316—341. 1862.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 46. p. 265—280. 1892; 47. p. 353 bis 379. 1892.

3) A. Oberbeck, Wied. Ann. 46. p. 265—267. 1892.

deutendem Maasse abnahm, was auf eine dem gewöhnlichen Silber seinem Aeussern nach zwar sehr nahestehende, immerhin aber allotrope Silbermodification schliessen lässt.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Oberbeck habe ich daher die Eigenschaften des Spiegelsilbers etwas eingehender untersucht. Eine Uebersicht über die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Silberspiegeln habe ich in dem betreffenden Abschnitte meiner Dissertation zu geben versucht, worauf ich hier nur hinweisen kann. Im Folgenden werde ich zunächst die Natur und das allgemeine Verhalten des Spiegelsilbers besprechen, hierauf folgt die Untersuchung des Leitungswiderstandes und der Veränderungen des Spiegelsilbers durch äussere Einflüsse. Sodann habe ich die electromotorischen Kräfte untersucht, die durch Spiegelsilber und durch anderes allotropes Silber zusammen mit gewöhnlichem Silber in verschiedenen Lösungen erzeugt werden. Endlich folgt noch ein kurzer Hinweis auf das durch Metalle reducirte Silber und zum Schluss eine Uebersicht über die gewonnenen Resultate.

II. Natur und allgemeines Verhalten des Spiegelsilbers.

Schon Vogel hat in seiner oben citirten Abhandlung festzustellen gesucht, ob das nach den gebräuchlichsten Reductionsmethoden mit organischen Substanzen auf nassem Wege abgeschiedene Spiegelsilber krystallinisch oder amorph ist. Die Ränder von Rissen in den Spiegeln zeigen nach Vogel unterm Mikroskop eine scheinbar krystalline Structur. Aetzen der Spiegel mit Salpetersäure oder irgend einer anderen Mineralsäure bewirkt ein Ablösen des Silbers vom Glase, ein Zerfallen in lauter kleine unregelmässige Fetzen und Grauwurden des Spiegels. Von einer krystallinen Structur ist indess beim Aetzen nichts wahrzunehmen. Die Entscheidung über die Frage, ob das Spiegelsilber krystallinisch oder amorph ist, hat sich Vogel deshalb noch vorbehalten.

Nach manchen Methoden erhält man Spiegel, die nur dunkel spiegeln. Das Silber ist ferner nicht immer mit derselben Farbe durchsichtig. Es gibt gelblich, graugrün, violett oder schön blau durchsichtiges Spiegelsilber.

Die Abscheidung von Spiegelsilber hat man allgemein für einen einfachen chemischen Vorgang angesehen, woraus sich

der häufig gebrauchte Ausdruck „Niederschlag“ von Spiegelsilber erklärt. Das Spiegelsilber scheidet sich nun aber nicht bloss nach unten ab, sondern an der ganzen Begrenzung der Versilberungsflüssigkeit und zwar sowohl an den Wänden wie an der freien Oberfläche. Die schönsten Spiegel erhält man ja überhaupt, wenn man sich das Silber nach oben an Glas, das gerade die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, absetzen lässt. Merkwürdig ist ferner, dass sich das Silber hierbei in cohärenter Form abscheidet, während es durch andere Reductionsmittel in körnig-pulveriger Form niedergeschlagen wird oder in colloidalen Lösung bleibt. Vogel meint, das Spiegelsilber sei das Product einer unmittelbaren und vollständigen Reduction, während das körnig-pulverige Silber ein secundäres Product einer unvollständigen Reduction ist; denn alle Umstände, welche die Reduction erschweren, wie Ammoniaküberschuss, Chlorgehalt etc., erschweren auch die Bildung von Spiegelsilber und befördern die Ablagerung von körnig-pulverigem Silber.

O. Lehmann¹⁾ hat Vermuthungen darüber angestellt, wie der Vorgang beim Versilbern von Glas aufzufassen ist. Er hält denselben für einen electrischen. „Es wäre zu erinnern an die von Becquerel beobachteten Electrocapillareffekte und an den Umstand, dass Glaswände gewöhnlich mit einer äusserst dünnen Lösung von Natronsilicat überzogen sind, welche möglicherweise durch Erzeugung electrischer Ströme auf die Metallfällungen von Einfluss ist. Auffallend ist jedenfalls, dass bei Herstellung der Silberspiegel nach bekannten Methoden der Silberniederschlag nicht allenthalben in der Flüssigkeit sich ausbildet und dann auf das Glas absetzt, sondern von Anfang an dicht der Glasoberfläche anliegt und sich auf derselben verdichtet, sowie dass auf die Güte der Spiegel die Natur des Glases von erheblichem Einfluss ist.“ Richtig ist an diesen Bemerkungen Lehmann's, dass sich bei der Spiegelversilberung das Silber nur an der Grenzfläche der Versilberungsflüssigkeit abscheidet. Die Aehnlichkeit mit der galvanischen Metallabscheidung ist scheinbar gross. Auch

1) O. Lehmann, Molecularphysik. 1. p. 518 u. 849. Leipzig, 1888.

dort wandert das Metall zur Kathode und wird erst sichtbar, wenn es sich hier absetzt. Die Flüssigkeitsgrenzfläche bei der Spiegelversilberung ähnelt also einer Kathode insofern, als dort die Abscheidung und Verdichtung des Silbers zu einer zusammenhängenden Schicht erfolgt. Sofort fällt jedoch ein Unterschied zwischen der chemischen Zusammensetzung der Versilberungsflüssigkeiten bei der Spiegelversilberung und der galvanischen Versilberung auf. Für alle Spiegelversilberungsrecepte ist charakteristisch, dass eine ammoniakalische Silbernitratlösung genommen wird, die aber keinen Ueberschuss an Ammoniak enthalten darf. Erwünscht ist bei vielen Methoden die Anwesenheit von Kalium-, Natrium- oder Calciumhydrat; höchst schädlich ist dagegen, wie schon frühzeitig gefunden wurde, die Anwesenheit von Chlor in der Versilberungsflüssigkeit. Die verwandten Elemente Brom, Jod und Fluor und besonders Cyan z. B. in der Form von Cyankalium sind ebenso hinderlich bei der Herstellung von Silberspiegeln. Bei der galvanischen Versilberung ist die Anwesenheit der für die Spiegelversilberung so äusserst schädlichen Substanzen, wie z. B. Cyan, gerade durchaus vortheilhaft. Zur galvanischen Versilberung nimmt man ja meist eine Lösung von KCN . AgCN . Das ist ein höchst charakteristischer Unterschied.

Wenn nun Lehmann die Vermuthung ausspricht, dass vielleicht eine dünne Schicht von Natronsilicat, die alle Gläser überzieht, bei Entstehung des Spiegelsilbers von Bedeutung ist, indem sie durch Erzeugung electricischer Ströme die Metallfällung veranlasst, so ist hiergegen zu erinnern, dass sich das Spiegelsilber nicht bloss an das Glas oder die Gefässwände anlegt, sondern dass sich auch die freie Oberfläche der Flüssigkeit mit demselben bedeckt. Um festzustellen, ob zur Abscheidung von Spiegelsilber das Vorhandensein einer Natronsilicatschicht nothwendig ist, habe ich ferner unter Benutzung des Böttcher'schen Versilberungsreceptes¹⁾ zu ermitteln versucht, ob sich Silber auch an andere Substanzen als Glas in Form eines spiegelnden Ueberzuges anlegt. Glimmerblätter lassen sich, wie ich gefunden habe, sehr schön versilbern.

1) F. Kohlrausch, Prakt. Physik. p. 162. 1887.

Dies ist übrigens schon lange bekannt. Auch Bergkrystall, Porzellan, isländischer Doppelspat etc. lassen sich ganz gut mit einem Silberüberzug versehen. Man erhält hierbei oft recht schöne Spiegel. In einem reinen Platintiegel oder auf Silberblech geht die Abscheidung von Silber genau in derselben Weise vor sich. Ungeeignet, um Spiegelsilber darauf niederzuschlagen, sind alle diejenigen Substanzen, welche sich der Versilberungsflüssigkeit gegenüber nicht neutral verhalten. So lassen sich z. B. die Metalle, welche in den meisten Spannungsreihen zwischen Silber und Kalium stehen und electropositiver als Silber sind, nicht mit einem Ueberzuge von Spiegelsilber überziehen, da sie selber, wie z. B. das Zink, die Silberlösung unter Bildung schwammigen Silbers reduciren. Poröse Substanzen wie Gyps, Kreide, Cartonpapier, Holz etc. eignen sich auch nicht dazu, mit Spiegelsilber belegt zu werden. Glas, welches rauh ist, Schlieren und Ritzen enthält, ist daher bei der Herstellung von Silberspiegeln zu verwerfen. Im übrigen scheidet sich aber das Spiegelsilber auf den verschiedensten festen, indifferenten Substanzen ab, sodass ersichtlich ist, dass eine Natronsilicateschicht des Glases in keiner Weise an der Abscheidung des Silbers theilhaftig ist. Es ist also auch überhaupt sehr zweifelhaft, ob die Abscheidung von Spiegelsilber wirklich als ein electrolytischer Vorgang aufgefasst werden darf.

Was nun weiter die Eigenschaften des Spiegelsilbers betrifft, so erscheint mir eine Beobachtung interessant, die Quincke¹⁾ gemacht hat. Letzterer gibt an, dass die Brechungsexponenten mancher der von ihm untersuchten Gold- und Silberschichten durch blosses Liegen in der Luft eine Veränderung und zwar eine Vergrösserung erfahren hätten. Hierzu ist zu bemerken, dass Quincke mit Silberschichten experimentirte, die nach den Methoden von Petitjean, Liebig oder Martin chemisch niedergeschlagen und unter Erwärmen getrocknet waren.

Bemerkenswerth ist weiter die schon in der Einleitung erwähnte Entdeckung Oberbeck's, dass nach der Böttger's-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 119. p. 382. 1863.

schen Vorschrift angefertigte Silberspiegel, die in der Kälte hergestellt und an der Luft getrocknet waren, einen sehr hohen electrischen Leitungswiderstand hatten, der mit der Zeit beträchtlich abnahm. Oberbeck glaubt daher annehmen zu müssen, dass das Silber anfänglich eine andere moleculare Beschaffenheit hatte, als gewöhnliches Silber und sich dem letzteren mit der Zeit mehr und mehr näherte. Darnach scheint das Spiegelsilber den von Carey Lea entdeckten und von Oberbeck näher untersuchten sogenannten allotropen Silbermodificationen sehr nahe zu stehen.

III. Der electrische Leitungswiderstand des Spiegelsilbers.

Um den Leitungswiderstand des Spiegelsilbers zu untersuchen, stellte ich eine Reihe von Spiegeln nach der Böttger'schen sowie nach anderen Methoden auf kaltem Wege her. Die Spiegel waren belegte Glasstreifen von 10 bis 20 cm Länge und 2 bis 4 cm Breite. Nach beendigter Versilberung wurde die Flüssigkeit abgegossen, die Spiegel mit destillirtem Wasser abgespült und zum Trocknen auf die eine Kante gestellt oder durch Darüberblasen trockener Luft schneller getrocknet. Die Versilberung sowohl wie das Trocknen geschah also auf kaltem Wege. Die Enden der Spiegel wurden fest mit Stanniol umwickelt und dann wurde der Widerstand der Spiegel in der Wheatstone'schen Brücke mit Benutzung eines Spiegelgalvanometers bestimmt. Durch Kupferstreifen, welche mittels daran befestigter Bleiklötze auf das Stanniol gedrückt wurden und an denen oben der Leitungsdraht angeschraubt war, geschah die Einordnung des Spiegels in die Wheatstone'sche Brückencombination. Zunächst untersuchte ich drei Spiegel *abc*, die nach der Böttger'schen Methode hergestellt waren. Der letzte Spiegel war erst zwei Tage später angefertigt worden als die beiden übrigen. Mit einem Ueberzug von Schellack oder dergleichen wurden die Spiegel nicht versehen. Die Aufbewahrung geschah in Kästen. Die Werthe für die Widerstände der Spiegel *abc* sind in den betreffenden Columnen der folgenden Tabelle, in Ohm ausgedrückt, mitgetheilt.

Tabelle I.

Zeit	a	b	c
8. Nov. 1892. 8 ^h V.	19,9	32,0	—
1 ^h N.	17,1	33,5	—
4 ^h N.	16,8	31,0	—
9. Nov. 1892. 8 ^h V.	13,2	26,5	—
1 ^h N.	13,0	25,3	—
5 ^h N.	12,6	24,9	—
10. Nov. 1892. 5 ^h N.	—	—	398
6 ^h N.	—	—	322
11. Nov. 1892.	10,2	19,3	250
12. „ 1892.	9,48	18,8	157
14. „ 1892.	8,44	18,1	96,2
15. „ 1892.	8,31	17,7	88,7
17. „ 1892.	7,49	16,7	63,8
26. „ 1892.	6,60	15,7	41,0

Die Endwerthe für die Widerstände sind noch lange nicht erreicht. Das Aussehen dieser drei Spiegel war dabei scheinbar wenig verändert. Die Entdeckung Oberbeck's bestätigte sich somit vollkommen. Bei dieser Versuchsreihe hatte ich das Silber sich nach unten absetzen lassen. Die Rückseite der Spiegel ist dann matt und unansehnlich und hat einen graubraunen Farbenton. Ich habe auch Spiegel hergestellt, bei denen sich das Silber nach oben abscheiden musste. Dabei erhielt ich schöne Silberspiegel, deren Rückseite bräunlichgelb aussah und spiegelglänzend war. Die Abnahme der Widerstände dieser Spiegel ging genau in derselben Weise vor sich.

Nach der Methode von Petitjean¹⁾ verfertigte ich ebenfalls drei Spiegel *abc*, wobei sich das Silber nach unten absetzte. Die Werthe für die Widerstände dieser Spiegel sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle II.

Zeit	a	b	c
11. Nov. 1892. 5 ^h N.	158	114	27,8
12. „ 1892. 8 ^h V.	70,9	71,5	14,6
12 ^h M.	65,2	68,3	14,2
14. „ 1892. 8 ^h V.	40,2	46,0	9,64
15. „ 1892.	34,9	43,2	8,81
17. „ 1892.	27,9	34,5	8,03
26. „ 1892.	17,2	28,8	5,42
2. Dec. 1892.	15,3	26,1	4,73
11. „ 1892.	16,3	25,4	4,50
20. „ 1892.	14,7	24,5	4,12

1) Vgl. G. Quincke, Pogg. Ann. 129. p. 46. 1866.

Das Aussehen dieser Spiegel war zuletzt ziemlich dasselbe wie vorher, nur Spiegel *a* war etwas löcherig geworden. Nach der Methode von Petitjean erhält man meist sehr schöne Spiegel. Jedoch entstehen bei diesen schnell kleine Löcher und rothbraune Flecken.

Nach dem Verfahren von Drayton¹⁾ habe ich ebenfalls Spiegel hergestellt, unter Weglassung freilich des im Recept angegebenen Ammoniumcarbonats. Die von mir so erhaltenen Spiegel standen freilich den von mir nach anderen Recepten erhaltenen an Schönheit nach. Auch bei diesen Spiegeln konnte ich eine Widerstandsabnahme mit der Zeit constatiren.

Bei der zweiten Liebig'schen Methode²⁾ liess ich in der Silberlösung den Zusatz von Natronlauge etc. fort und nahm einfach eine einprocentige ammoniakalische Silbernitratlösung. Als Reductionsmischung nahm ich die von Liebig angegebene, doch ohne den Zusatz von weinsaurem Kupfer. 50 g weisser Candiszucker wurden in Wasser zu dünnem Syrup gelöst und mit 3,1 g Weinsäure eine Stunde gekocht und dann auf 500 cm verdünnt. 1 Teil dieser Lösung wurde noch mit 9 Raumtheilen Wasser weiter verdünnt. 6 Vol. Silberlösung mit 1 Vol. Reductionsmischung diente als Versilberungsflüssigkeit. Die hiermit erhaltenen Spiegel zeigten ebenfalls die Abnahme des electrischen Leitungswiderstandes mit der Zeit. Dasselbe geschah auch, wenn der Silberlösung noch Natronlauge zugesetzt wurde. Bei einem Zusatz von weinsaurem Kupfer zur Reductionsflüssigkeit, nach der Art, wie es Liebig empfiehlt, dauerte es bei mir sehr lange, bis sich ein Spiegel bildete; und die so erhaltenen Spiegel zeigten auch keine stetige Abnahme des Widerstandes. Bei der Reduction einer Silberlösung durch Milchzucker nach der ersten Liebig'schen Methode³⁾, jedoch ohne Zusatz von Natronlauge, erhielt ich nur äusserst dünne Spiegel, die überhaupt nicht leiteten. Nach Zusatz von Natronlauge erhielt ich etwas dunkel reflectirende Spiegel, bei gewöhnlicher Temperatur allerdings auch erst im Verlauf von mehreren Stunden. Dieselben waren theils blau, theils grau durchsichtig, leiteten ziemlich gut und

1) Drayton, Pogg. Ann. **66**. p. 454—455. 1845.

2) J. v. Liebig, Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **5**. p. 257—260. 1867.

3) J. v. Liebig, Lieb. Ann. **98**. p. 132—139. 1857.

zeigten keine Abnahme des Widerstandes, sondern eher eine kleine Zunahme.

Die Methode von Martin¹⁾ lieferte schon in ganz kurzer Zeit Spiegel, die schön blau durchsichtig waren; letztere zeigten aber keine Abnahme des Widerstandes. Auf die Gründe des abweichenden Verhaltens der beiden zuletzt erwähnten Silberspiegelsorten werde ich später noch näher eingehen.

Es hat sich also gezeigt, dass man nach verschiedenen Versilberungsmethoden Silberspiegel erhält, deren electrischer Leitungswiderstand mit der Zeit bedeutend abnimmt. Wie schon mehrfach erwähnt, hat Oberbeck dies schon bei den Spiegeln entdeckt, die nach der Böttger'schen Methode auf kaltem Wege hergestellt waren. Oberbeck hat ferner die Vermuthung ausgesprochen, dass die betreffenden Silberspiegel ebenfalls aus einer allotropen Silbermodification bestehen. Hierfür spricht schon theilweise das Aussehen der Spiegel. Selbst die Glasseite derselben spiegelt meist in einem Metallglanze, der beim Nebeneinanderhalten dem des natürlichen Silbers doch keineswegs gleicht. Die Rückseite sieht feucht röthlich und trocken gelbroth aus. Also auch äusserlich ähnelt das in der Kälte abgeschiedene Spiegelsilber, dessen Widerstand mit der Zeit abnimmt, sehr den von Oberbeck²⁾ beschriebenen und untersuchten Modificationen des „goldfarbigen“ und „kupferfarbigen“ allotropen Silbers. Wenn nun aber das nach verschiedenen Methoden erhaltene Spiegelsilber allotroper Natur sein soll, so muss seine Ueberführung in natürliches Silber oder in Modificationen, die dem letzteren nahe stehen, durch die verschiedensten äusseren Einwirkungen möglich sein.

IV. Veränderungen des Spiegelsilbers durch äussere Einflüsse.

In analoger Weise, wie Oberbeck³⁾ das allotrope oder colloidale Silber untersucht hat, habe ich das Verhalten des Spiegelsilbers gegen die verschiedensten Einwirkungen zu ermitteln versucht.

1) Martin, Compt. rend. 56. p. 1044—1045. 1863.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 47. p. 356. 1892.

3) A. Oberbeck, Wied. Ann. 46. p. 265 und 47. p. 353. 1892.

Zunächst ist zu bemerken, dass ein Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Widerstände der von mir untersuchten Silberspiegel, so weit meine Beobachtungen reichen, nicht stattfindet.

Um den Einfluss der Erwärmung auf das Spiegelsilber festzustellen, verfertigte ich nach der Böttger'schen Methode mehrere Spiegel, indem ich dabei die Versilberungsflüssigkeit stark erwärmte. Die Spiegel waren graugrün durchsichtig und zeigten eine etwas andere Färbung der Rückseite als sonst. Diese Spiegel hatten einen verhältnissmässig kleinen Widerstand, der nicht abnahm, sondern, wenigstens in der ersten Zeit, etwas zunahm. Daraus geht hervor, dass sich bei dieser Methode das Silber in der Wärme in einer ganz anderen Modification abscheidet als bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar in einer Modification, die die Electricität weit besser leitet und dem gewöhnlichen Silber weit näher steht.

Der Einfluss der Erwärmung auf die Natur des Spiegelsilbers äussert sich aber auch dann noch, wenn sich das Silber bereits abgeschieden hat. Ein nach der Böttger'schen Methode in der Kälte frisch bereiteter und getrockneter Spiegel wurde etwa eine Stunde lang in eine ziemlich warme Ofenröhre gelegt. Vorher betrug sein Widerstand 310,5 Ohm, nach der Erwärmung nur 2,75 Ohm. Jetzt zeigte der Spiegel keine Abnahme des Widerstandes mit der Zeit mehr. Die Erwärmung eines Spiegels in Wasser bewirkt ebenfalls eine bedeutende Abnahme des Widerstandes. Ich bestimmte den Widerstand zweier frisch nach der Böttger'schen Methode bereiteter Spiegel *a* und *b* und erwärmte dieselben dann in einem Gefäss mit Wasser bis auf 85°. Nach dem Trocknen wurde der Widerstand der Spiegel wieder bestimmt. Dabei ergaben sich die Werthe der folgenden Tabelle.

Tabelle III.

Zeit	<i>a</i>	<i>b</i>	Bemerkungen.
28. Nov. 1892. 3 ^h N.	2600	2150	Vor der Erwärmung.
4 ^h N.	32,6	14,7	Nach der Erwärmung.

Auch diese Spiegel zeigten jetzt keine Abnahme des Widerstandes mehr. Hierbei wird man unwillkürlich an das künst-

liche Altern von Widerständen aus frisch gezogenem Drahte durch Kochen derselben erinnert.

Um die Einwirkung des Lichtes auf das Spiegelsilber festzustellen, setzte ich mehrere Spiegel mit ihrer belegten Seite der directen Bestrahlung durch das Sonnenlicht aus. Analog wie bei dem anderen allotropen Silber erniedrigte sich auch bei diesen Spiegeln der electriche Leitungswiderstand erheblich durch Einwirkung des Lichtes.

Weiter habe ich die Einwirkung verschiedener Chemikalien auf das Spiegelsilber untersucht. Will man nun die Einwirkung von Säuren auf unsere Spiegel prüfen, so muss man ziemlich verdünnte Säuren nehmen und letztere nur kurze Zeit einwirken lassen, weil sich sonst das Silber in Fetzen vom Glase ablöst. Drei nach der Böttger'schen Methode mit allen Vorsichtsmaasregeln kalt hergestellte Spiegel, die tiefblau durchsichtig waren und eine matte, graubraune Rückseite hatten, tauchte ich momentan in zehnprocentige Salzsäure und spülte sie sofort mit destillirtem Wasser ab. Jetzt waren die Spiegel hellgraugrün durchsichtig, die Farbe der Rückseite goldig glänzend und nach dem Trocknen gelblich weiss. Der erste Spiegel war dabei ganz unversehrt geblieben, von den beiden anderen waren Stücken abgeplatzt. Vorher und nachher bestimmte ich den Widerstand der Spiegel (vgl. Tabelle IV).

Tabelle IV.

Einwirkung von Salzsäure.

Zeit	a	b	c	Bemerkungen.
27. Nov. 1892. V.	1400	458	32.3	Vorher.
$\frac{3}{4}$ Stunde später	4,81	7,15	2,00	Nachher.

Man kann die Salzsäure noch weit verdünnter nehmen, um dieselbe Wirkung zu erzielen. Ganz ebenso wirkt verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure. Die organischen Säuren, z. B. verdünnte Essigsäure oder Weinsäure, wirken bei weitem nicht so energisch auf das Spiegelsilber.

Der Contact mit Säuren bewirkt also eine weitgehende Umwandlung des Spiegelsilbers nach der Richtung des natürlichen Silbers. Es zeigt sich somit auch in diesem Punkte

die vollständige Uebereinstimmung des von uns betrachteten Spiegelsilbers mit den sogenannten allotropen Silbermodificationen.

Nun wird aber das allotrope Silber nicht bloss durch Säuren, sondern namentlich auch durch die Chloride weitgehend verändert. Ebenso verhält sich das allotrope Spiegelsilber. Durch Eintauchen mehrerer Spiegel in verdünnte Kochsalzlösung wurde die Leitungsfähigkeit derselben momentan erheblich verbessert. Entsprechend wie die Chloride wirken Bromide und Jodide. Als ganz besonders wirksam erwiesen sich vor allem die Cyanide. Sowohl die allotropen Silberpräparate Oberbeck's wie auch allotrope Spiegel (nach Böttger's resp. Petitjeans Methode hergestellt) wurden momentan umgewandelt. Ein Spiegel, der vorher einen Widerstand von 259 Ohm hatte, wurde einen Moment in 0,5 proc. Cyankaliumlösung getaucht und besass darauf nur einen Widerstand von 7,33 Ohm. Das Reflexionsvermögen wurde durch das momentane Eintauchen bedeutend gesteigert. Die Spiegel waren silberweiss spiegelnd geworden. Die Rückseite zeigte anfänglich schöne Farben dünner Blättchen, bei längerer Einwirkung aber einen gelblich weissen Metallglanz. Bei dünnen Spiegeln, stärkerer Concentration und längerer Einwirkung der Cyankaliumlösung beobachtete ich oft einen Zerfall des Spiegels, d. h. ein Ablösen des Silbers in Fetzen vom Glase. An diesen dünnen Silberspiegeln sowohl wie an den allotropen Silberpräparaten kann man sehr schön die chemische Einwirkung des Cyankaliums auf Silber beobachten. Legt man Silberspiegel in concentrirte Cyankaliumlösung, so ist, namentlich wenn man erwärmt, in nicht allzulanger Zeit alles Silber aufgelöst. Erwähnen will ich noch, dass die erwähnte Eigenschaft der Cyanide, Chloride, Bromide und Jodide, die allotropen Metallmodificationen nach der Richtung der natürlichen Metalle zu verwandeln, jedenfalls in naher Beziehung dazu steht, dass die Bildung von Spiegelsilber durch ihre Anwesenheit verhindert wird, da die Ausscheidung desselben ja ursprünglich in allotroper Form erfolgt, was bei Anwesenheit der erwähnten Substanzen nicht möglich ist. Andererseits beruht die Verwendung der Cyanide und Chloride bei der electrolytischen Abscheidung der Metalle vielleicht gerade

auf dieser ihrer Eigenschaft, die Bildung allotroper Metallmodificationen zu verhindern.

Was nun die anderen Chemikalien betrifft, so bewirken weitaus die meisten mehr oder weniger schnell eine Umwandlung des Spiegelsilbers, z. B. Kaliumsulfat und Natriumthiosulfat. Verhältnissmässig langsam und nicht sehr energisch wirken Ammoniak und Natronlauge. Nur wenige Substanzen verhalten sich dem Spiegelsilber gegenüber neutral, z. B. Alkohol oder absolut reines destillirtes Wasser. Bei der Aufbewahrung der Spiegel in reiner Silbernitratlösung im Dunkeln wird auch die freiwillige Abnahme des Widerstandes der Spiegel verhindert, ja es tritt sogar eine Vergrösserung des Widerstandes ein. Dies kommt daher, dass kleine Theilchen des Spiegels vom Glase losgelöst und in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Dies Verhalten des Spiegelsilbers in Silbernitratlösung ist auch ein Beweis für die colloidale Natur des Silbers.

Die Einwirkung von Druck auf das Spiegelsilber habe ich auch untersucht und habe dabei gefunden, dass z. B. durch das Poliren der Spiegel die ursprüngliche Natur des Silbers bedeutend verändert wird.

Aus allen diesen Versuchen kann man den Schluss ziehen, dass das Spiegelsilber ein äusserst empfindlicher Körper ist und hierin vollständig den näher untersuchten allotropen Silbermodificationen gleicht. Die oben mitgetheilten Beobachtungen der freiwilligen Widerstandsabnahme mancher Spiegelsorten mit der Zeit kann daher nur beobachtet werden, wenn man alles vermeidet, was die Natur des Spiegelsilbers modificirt. Nach der einen Liebig'schen Methode und bei dem Verfahren von Martin erhielt ich Silber, das keine Widerstandsabnahme zeigte. Bei letzterem Versilberungsrecept wird nun aber auch eine durch Salpetersäure invertirte Rohrzuckerlösung benutzt; es kommen also Spuren von Salpetersäure in die Versilberungsflüssigkeit. Die Salpetersäure war ausserdem nicht absolut chlorfrei, wie die chemische Untersuchung ergab. Es ist also klar, dass das so erhaltene Silber schon bedeutend verändert sein musste. Aehnlich lagen die Verhältnisse bei der einen Liebig'schen Methode.

Bei dem Spiegelsilber müssen wir zwei Modificationen unterscheiden; die eine, in der das Silber ursprünglich ab-

geschieden wird, leitet die Electricität nur schlecht; die andere, in die die erste durch die verschiedensten Einwirkungen übergeht, leitet erheblich besser und steht darin dem natürlichen Silber weit näher. Zweifelsohne hat die ungeheure Veränderlichkeit der ersten Modification ihren Grund darin, dass wir es mit einer ursprünglich allotropen und zwar colloidalen Silbermodification zu thun haben. Beim Uebergang in die zweite Modification findet jedenfalls ein Zerfall der ursprünglich vorhandenen Complexmolecüle statt. Die grosse Veränderlichkeit der Colloide ist ja bekannt; ich brauche nur an das momentane Gerinnen von z. B. Aluminiumhydroxyd durch Spuren von Säuren, Salzen oder Basen zu erinnern.

V. Die electromotorischen Kräfte, welche durch festes, colloidales Silber mit natürlichem Silber in Flüssigkeiten erzeugt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Natur des colloidalen Silbers habe ich festzustellen versucht, ob durch gewöhnliches Silber und colloidales Silber als Electroden in einer Flüssigkeit eine electromotorische Kraft erzeugt wird oder nicht. Ich benutzte die Compensationsmethode, bei der zum Compensiren zwei Daniell'sche Elemente genommen wurden, deren electromotorische Kraft vor und nach dem Versuche mit der eines von der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg geachteten Normalelementes von Clark verglichen wurde. Als Silberelectrode benutzte ich ein Stück reinen Silberblechs, welches mir vom hiesigen Institut zur Verfügung gestellt wurde. Die Reinigung dieser Electrode wurde zunächst mit feinem Schmirgelpapier vorgenommen. Hierauf wurde die Electrode mit destillirtem Wasser abgespült und mit Filtrirpapier getrocknet. Die letzte Reinigung geschah dann durch Putzen mit einer reinen Glasbürste, die mir hierbei gute Dienste leistete. Um das Spiegelsilber in möglichst reiner Form zu erhalten, benutzte ich bei allen Bestimmungen Spiegel, bei denen sich das Silber nach oben hatte absetzen müssen. Nach Beendigung der Versilberung wurden die Spiegel mit destillirtem Wasser sorgfältig abgespült und zum Trocknen hingestellt. Als Flüssigkeit benutzte ich zunächst 0,042 proc. Schwefelsäure. Es fand sich nun bei Spiegeln, die nach dem Böttger'schen Recepte in der Kälte hergestellt waren, dass

in dem Elemente (Spiegelsilber | H_2SO_4 Silber) das Spiegelsilber positiver, das Silber negativer Pol war, entsprechend, wie man beim Daniell'schen Elemente das Kupfer als positiven, das Zink als negativen Pol bezeichnet. Da nun die Schwefelsäure das Spiegelsilber, wie wir oben gesehen haben, stark verändert, so kann die auftretende electromotorische Kraft nicht constant sein, sondern muss ziemlich schnell abnehmen. In den betreffenden Columnen der folgenden Tabelle sind die Werthe für die electromotorische Kraft der Spiegel *abc* mit gewöhnlichem Silber in Volt gemessen mitgetheilt.

Tabelle V.

Zeit	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Anfangs	0,1088	0,1014	0,0954
Nach 1 Minute	0,1088	0,0970	0,0956
„ 2 Minuten	0,0965	0,0931	0,0943
„ 3 „	0,0889	0,0878	0,0930
„ 4 „	0,0818	0,0818	0,0836
„ 5 „	0,0748	0,0734	0,0747

Fragt man nach der Ursache der hier beobachteten electromotorischen Kraft, so muss dieselbe offenbar in der Verschiedenheit der beiden Electroden gesucht werden. Die Natur der beiden Silbersorten ist verschieden. Das natürliche Silber wird durch die äusserst verdünnte Säure vermuthlich fast gar nicht angegriffen, das allotrope Spiegelsilber wird aber durch die Einwirkung der Säure nach der Richtung des natürlichen Silbers hin umgewandelt. Dieser Vorgang an der einen Electrode trägt zu der Entstehung einer electromotorischen Kraft bei, deren Grösse anfänglich ungefähr + 0,1 Volt beträgt. Spiegel, die schon vorher durch irgend ein Mittel vollständig verändert waren, gaben bei der Bestimmung Werthe, die von Null nur wenig verschieden waren.

Allotrope Silberspiegel, die nach der Methode von Petitjean hergestellt waren, gaben ganz entsprechende Werthe wie Böttger'sche Spiegel für die electromotorische Kraft zusammen mit natürlichem Silber in 0,042 proc. Schwefelsäure. Dasselbe war der Fall bei Spiegeln, die der letzten Liebig'schen Methode gemäss mit Benutzung einer Reductionsflüssigkeit hergestellt waren, die durch Kochen einer Rohrzuckerlösung

mit Weinsäure erhalten war, bei der aber der Zusatz von weinsaurem Kupfer fortgelassen war.

Ganz analoge, nur etwas kleinere Werthe erhielt ich für die electromotorischen Kräfte, wenn ich statt der verdünnten Schwefelsäure 0,05 proc. Kaliumsulfatlösung nahm.

Wie wir nun aber oben gesehen haben, bewirken Silber-salzlösungen keine Umwandlung des allotropen Silbers; sie verursachen keine Abnahme des Widerstandes, sondern sogar meist eine Zunahme desselben. Ganz entsprechend ergab die Beobachtung der electromotorischen Kräfte in Silbernitratlösung, dass das Spiegelsilber negativer und das natürliche Silber positiver Pol war. Die dabei beobachteten Werthe für die electromotorischen Kräfte betrugen ungefähr $-0,007$ bis $0,01$ Volt, wobei das negative Vorzeichen ausdrücken soll, dass die hier auftretende electromotorische Kraft der oben mitgetheilten entgegengesetzt ist.

Wie sich das feste, colloidale Silber in seiner ursprünglichen Modification durch seine verhältnissmässig geringe Leitungsfähigkeit als verschieden von dem gewöhnlichen Silber erweist, so zeigt sich dies auch bei der Untersuchung der electromotorischen Kräfte.

Schliesslich habe ich dann noch eine grosse Anzahl der von Oberbeck hergestellten und auf ihren electrischen Leitungswiderstand untersuchten Silberpräparate auch auf ihre electromotorische Kraft mit natürlichem Silber untersucht. Hierbei ergab sich, dass sich dieselben ganz entsprechend verhalten wie das Spiegelsilber. Nicht behandeltes allotropes Silber war in Silbernitratlösung ebenfalls negativer Pol gegen normales Silber und lieferte electromotorische Kräfte von etwa $-0,01$ bis $-0,02$ Volt. Silberpräparate, die durch Behandeln mit irgend einem Mittel gutleitend geworden waren, gaben nur sehr geringe electromotorische Kräfte in verdünnter Schwefelsäure, erwiesen sich also als dem natürlichen Silber ziemlich nahestehend. Die meisten nichtbehandelten allotropen Silberpräparate, soweit sie leitend waren, waren in verdünnter Schwefelsäure und vielen anderen Flüssigkeiten positiver Pol gegen das natürliche Silber und ergaben in 0,042 procentiger Schwefelsäure electromotorische Kräfte von anfänglich ungefähr $+0,1$ Volt, entsprechend wie die allotropen Spiegelsilber-

modificationen. Aus alledem geht hervor, dass sich das allotrope Spiegelsilber nicht nur hinsichtlich der Aenderung seines Leitungswiderstandes, sondern auch hinsichtlich der electromotorischen Kräfte mit dem natürlichen Silber in Flüssigkeiten ganz ebenso verhält, wie die von Oberbeck untersuchten Silberformen.

VI. Das schwammige Silber.

In dem betreffenden Abschnitte meiner Dissertation habe ich kurz auf die mannichfachen Eigenthümlichkeiten der schwarzen, schwammigen Formen unseres Metalles hingewiesen, in denen es bei der Reduction seiner Lösungen durch andere Metalle, speciell durch Zink, auftritt. Eine genauere Untersuchung der erwähnten Silbermodificationen habe ich nicht unternommen, da mich dieselbe zu weit geführt hätte und dieselbe ausserdem auch manche Schwierigkeiten bietet. Die schwarzen, schwammigen Niederschläge ändern nun, wie schon Vogel¹⁾ angibt, ihre Farbe sehr leicht in grau um, zum Theil freiwillig, sehr schell und vollständig durch Behandeln mit verdünnten Säuren. Ich habe nun einmal versucht, das durch Reduction von Silbernitrat mit Zink erhaltene schwarze, schwammige Silber auf Streifen von Cartonpapier aufzutragen und die electriche Leitungsfähigkeit zu untersuchen. Da durch die Behandlung die schwarze Modification schon theilweise in die graue übergeht, so zeigten die getrockneten Präparate recht verschiedene Werthe für die Leitungsfähigkeit. Bemerkenswerth ist nun, dass durch das Behandeln mit Säuren nicht nur eine Farbenänderung des Silbers von schwarz in grau, sondern auch eine bedeutende Herabminderung des Leitungswiderstandes bewirkt wird. Die Mineralsäuren verursachen momentan eine Umwandlung des Silbers, langsamer wirken die organischen Säuren, wie z. B. verdünnte Essigsäure. Alle diese Erscheinungen habe ich aber nicht weiter verfolgt, da das Silber durch das Auswaschen und Auspinseln, wie es scheint, schon ziemlich verändert wird.

VII. Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Zum Schlusse sei noch einmal eine kurze Uebersicht über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gegeben.

1) H. Vogel, Pogg. Ann. 117. p. 318. 1862.

1. Die Annahme Lehmann's, dass eine dünne Natronsilikatschicht, die alle Gläser überzieht, vielleicht electrolytisch an der Abscheidung des Spiegelsilbers theilhaftig ist, ist wohl nicht zutreffend, da sich Spiegelsilber auch auf anderen indifferenten Substanzen wie Glimmer, Porzellan, Quarz, isländ. Doppelspat, Platin, Silber etc. abscheidet.

2. Der Leitungswiderstand mehrerer Sorten von Silberspiegeln nimmt mit der Zeit in bedeutendem Maasse ab. Bei Spiegeln, die durch Reduction mit Milchzucker nach der Liebig'schen Methode, oder die nach der Methode von Martin hergestellt waren, wurde keine Abnahme des Widerstandes constatirt.

3. Durch Wärme, Licht, Chemikalien etc. kann das allotrope Spiegelsilber leicht in eine andere gutleitende Silbermodification umgewandelt werden.

4. Das allotrope Spiegelsilber und andere allotrope Silberpräparate rufen mit gewöhnlichem Silber in verdünnten Säuren und den meisten Salzlösungen eine electromotorische Kraft von anfänglich ungefähr 0,1 Volt hervor, wobei das allotrope Silber positiver Pol ist. In Silbernitrat ist die entstehende electromotorische Kraft geringer und das allotrope Silber ist negativer Pol. Bereits umgewandeltes Spiegelsilber gibt mit gewöhnlichem Silber nur unbedeutende Werthe für die electromotorischen Kräfte.

5. Alle Eigenschaften des Spiegelsilbers deuten darauf hin, dass es in seiner ursprünglichen Modification dem festen, colloidalen Silber durchaus gleicht.

6. Das schwarze, schwammige Silber, welches durch Reduction von Silbernitratlösung mit Zink erhalten wird, geht durch Contact mit Säuren in eine graue Modification über. Dieser Vorgang ist von einer Verbesserung der electrischen Leitungsfähigkeit begleitet.

Am Schlusse meiner Arbeit ist es mir ein Bedürfniss, Hrn. Prof. Dr. Oberbeck meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die Bereitwilligkeit, mit der er mich bei derselben in jeder Hinsicht unterstützt hat.

8. Ueber Thermoketten aus Electrolyten und unpolarisirbaren Electroden; von A. Gockel.

(Hierzu Taf. XII Fig. 9–10.)

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche, die sich an frühere Untersuchungen ¹⁾ anschliessen, waren ursprünglich begonnen worden, um zu ermitteln, ob und welcher Zusammenhang besteht zwischen der beim Durchgang eines Stromes an der Grenze von Electrolyten und Electrode entwickelten oder verbrauchten Wärmemenge und der thermoelectrischen Kraft der betreffenden Combination oder mit anderen Worten, um zu prüfen, ob auch für Electrolyten enthaltende Ketten eine der von W. Thomson für den Peltiereffect in metallischen Leitern entwickelten ähnliche Formel gilt. Die bezüglich experimentellen Untersuchungen von Bouty ²⁾, Gill ³⁾ und Jahn ⁴⁾ haben diese Frage noch offen gelassen. Ich begann damit, die thermoelectrischen Kräfte von Elementen, gebildet aus Electrolyten und unpolarisirbaren Electroden zu bestimmen. Verschiedene Gesichtspunkte, die theilweise erst während der Arbeit selbst hervortraten, insbesondere auch den Wunsch, die von Nernst ⁵⁾ entwickelten Beziehungen zwischen Thermoketten mit Electrolyten verschiedener Concentration eingehender zu prüfen, veranlassten mich, der Arbeit eine weitere Ausdehnung zu geben, als dies für den oben-erwähnten Zweck nöthig gewesen wäre. Ich gebe daher in Nachstehendem die Resultate meiner thermoelectrischen Messungen in der Hoffnung, dass diese, auch für sich allein betrachtet, nicht ohne Werth sind.

1) Gockel, Wied. Ann. **24**. p. 618. 1885.

2) Bouty, Journ. de phys. **9**. p. 229. 1880.

3) Gill, Wied. Ann. **40**. p. 115. 1890.

4) Jahn, Wied. Ann. **34**. p. 785. 1888.

5) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**. p. 169. 1889.

Untersuchungsmethode.

Die untersuchten Ketten waren nach dem Schema zusammengesetzt:



und befanden sich in Glasröhren von der beistehenden Form. Die Pt-Drähte waren durch Einschmelzen in Glas von der Berührung mit der Flüssigkeit geschützt. Der Durchmesser der Röhre *EF* schwankt zwischen 2 und 5 cm je nach der Leitfähigkeit der angewandten Lösung. Die Röhren *AB* und

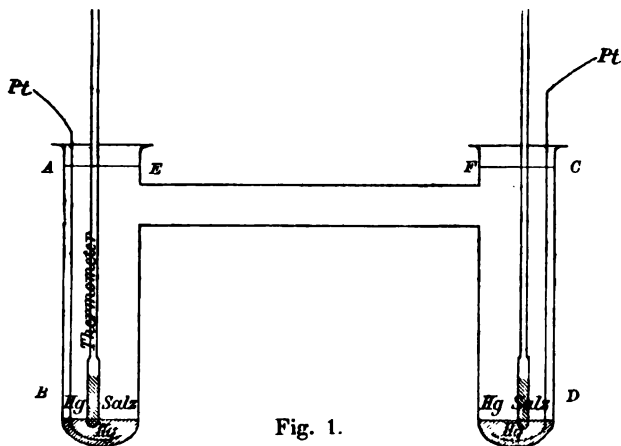


Fig. 1.

CD tauchten in verschieden temperirte Wasserbäder. Die Bestimmung der thermoelectrischen Kraft geschah durch Compensation vermittels eines Calomelementes, das von Zeit zu Zeit mit einem Lat. Clark verglichen wurde. Im Hauptstromzweig waren 10 000 Ohm eingeschaltet. Als Messinstrument diente ein Thomson-Galvanometer; je nach Bedarf konnte eine Rolle mit Draht von 0,15 mm oder von 0,07 mm Durchmesser verwendet werden. Die gebrauchten Thermometer waren Normalthermometer von A. Treffurth in Ilmenau, theils in $\frac{1}{5}$ theils in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheilt. Sie stimmten in dem ganzen Intervall von 0° bis 50° sehr gut überein. Bezüglich der übrigen Details der Untersuchung kann ich auf meine früheren Arbeiten ¹⁾

1) Gockel l. c. u. Wied. Ann. 40. p. 450. 1890.

verweisen; auch die Berechnung des Werthes dp/dv (thermo-electrische Kraft in Volt für 1° C. Temperaturdifferenz) wurde wie früher durchgeführt, doch wurde die thermoelectrische Kraft Pt-Hg diesesmal ganz vernachlässigt, da sie nicht grösser als die sonstigen unvermeidlichen Fehler ist. Da ich nur bis zu Temperaturdifferenzen von höchstens 35° C. ging, konnten die Curven, welche die Abhängigkeit der thermo-electrischen Kraft von der Temperatur angeben, wie früher nachgewiesen, als gerade Linien aufgefasst werden.

Materialien.

Das gebrauchte Quecksilber war durch Ausschütteln mit Chromsäurelösung gereinigt worden, die gebrauchten Salze waren als chemisch rein von Schuchardt in Görlitz bezogen. Die Lösungen wurden durch Abwiegen der nöthigen Salz-mengen hergestellt, und, wo es nöthig erschien, der Salzgehalt durch Bestimmung des spec. Gewichtes oder durch Titiren controlirt. Die Normallösungen enthielten bei 18° ein Gramm-molecul in Liter. Hr. F. Kohlrausch folgend wurde als Einheit das electrochemische Molecul also z. B. $\frac{1}{2}$ ZnSO₄ gewählt. Einige Sulfatlösungen, vor allem CuSO₄-Lösungen waren ausgekocht. Die Silbersalze wurden natürlich vor der Einwirkung des Lichtes geschützt.

Versuchsergebnisse.

m die Zahl der Grammmolecul in Liter Salzlösung.

Element	<i>m</i>	dp/dv
Hg Hg ₂ Cl ₂ , KCl	3	+ 0,000 891 V.
	1	+ 0,000 600 „
	0,5	+ 0,000 717 „
	0,2	+ 0,000 680 „
	0,1	+ 0,000 700 „ (Nernst) ¹⁾
Hg Hg ₂ Cl ₂ , NaCl	4,4	+ 0,000 180 „
	2,0	+ 0,000 212 „
	0,1	+ 0,000 400 „ (Nernst)
	0,1	+ 0,000 670 „ (Gockel).

Die Ergebnisse mit NaCl-Lösungen sind, wie auch Nernst bemerkt hat, sehr schwankend. Auf die Ursache dieser Erscheinung komme ich noch zurück.

Element	<i>m</i>	dp/dv
Hg Hg ₂ Cl ₂ , NH ₄ Cl	4	+ 0,000 527 V.
	2	+ 0,000 490 „

1) Nernst, l. c. p. 174.

Element	m	dp/dv
Hg Hg ₂ Cl ₂ , NH ₄ Cl	1	+ 0,000 539 V.
	0,5	+ 0,000 546 "
	0,1	+ 0,000 623 "
Hg Hg ₂ Cl ₂ , LiCl	0,1	+ 0,000 660 " (Nernst)
	0,01	+ 0,000 875 " (Nernst)
Hg Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ CaCl ₂	7,0	+ 0,000 312 "
	6,0	+ 0,000 336 "
	5,2	+ 0,000 458 "
	2,0	+ 0,000 551 "
	0,2	+ 0,000 625 "
Hg Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ SrCl ₂	2	+ 0,000 515 "
	1	+ 0,000 641 "
	0,2	+ 0,000 650 "
Hg Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	7,0	+ 0,000 739 "
	5,5	+ 0,000 833 "
	3,5	+ 0,000 876 "
	2,0	+ 0,000 438 "
	1,0	+ 0,000 675 "
	0,2	+ 0,000 779 "
Hg Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ PbCl ₂	bei 18° concentrirte Lösung + 0,000 667 V.	
Hg Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ CdCl ₂	2,7	+ 0,000 681 V.
	1,4	+ 0,000 702 "
	0,5	+ 0,000 721 "
	0,25	+ 0,000 789 "
Hg Hg ₂ Cl ₂ , HCl	6,6	+ 0,000 257 "
	5,4	+ 0,000 244 "
	3,4	+ 0,000 181 "
	1,2	+ 0,000 239 "
	0,5	+ 0,000 318 "
	0,2	+ 0,000 351 " (Nernst)
	0,1	+ 0,000 416 "
	0,01	+ 0,000 603 " (Nernst)
Hg HgCl ₂ , concentrirt	bei 18° C. + 0,000 660 V.	

Die Sublimatlösung schied an der Berührungsfläche mit dem Quecksilberchlorid aus, sodass in Wirklichkeit das Element Hg | Hg₂Cl₂, HgCl₂ vorhanden war, setzte man schon in Voraus Hg₂Cl₂ zu, so blieb die thermoelectrische Kraft dieselbe.

Element	m	dp/dv
Hg Hg ₂ Br ₂ , KBr	1	+ 0,000 856 V.
	0,5	+ 0,000 890 "
	0,1	+ 0,001 073 "
Hg Hg ₂ Br ₂ , NaBr	1	+ 0,000 885 "
	0,5	+ 0,000 882 "
	0,1	+ 0,000 944 "
Hg Hg ₂ Br ₂ , NH ₄ Br	1	+ 0,000 925 "
	0,5	+ 0,000 966 "
	0,1	+ 0,001 022 "
Hg Hg ₂ J ₂ , KJ	0,1	+ 0,001 259 "
Hg HgJ ₂ , KJ	0,1	+ 0,001 549 "

Wie Sublimat scheidet auch diese Doppelsalzlösung an der Grenze von Lösung und Quecksilber Jodür aus.

Element	<i>m</i>	<i>dp/dv</i>
Hg Hg ₂ SO ₄ , $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄ bei 18° C. concentrirt		+ 0,000 231 V.
	0,3	+ 0,000 347 V.
Hg Hg ₂ SO ₄ , $\frac{1}{2}$ (NH ₄) ₂ SO ₄	0,2	+ 0,000 339 "
	0,1	+ 0,000 373 "
Hg Hg ₂ SO ₄ , $\frac{1}{2}$ MgSO ₄ bei 18° C. concentrirt		+ 0,000 288 V.
	1,0	+ 0,000 310 V.
	0,2	+ 0,000 323 "
Hg Hg ₂ SO ₄ , $\frac{1}{2}$ ZnSO ₄ bei 18° C. gesättigt, electromotorische Kraft		sehr schwach und unbestimmbar.
	4	+ 0,000 262 V.
	2	+ 0,000 240 "
	1	+ 0,000 235 "
	0,2	+ 0,000 356 "
Hg Hg ₂ SO ₄ , $\frac{1}{2}$ CdSO ₄	5,0	+ 0,000 443 "
	3,0	+ 0,000 345 "
	2,0	+ 0,000 322 "
	1,0	+ 0,000 348 "
	0,2	+ 0,000 387 "
Hg Hg ₂ SO ₄ , $\frac{1}{2}$ CuSO ₄ bei 18° C. gesättigt		+ 0,000 193 V.
	1	+ 0,000 309 V.
	0,2	+ 0,000 352 "
Hg Hg ₂ SO ₄ , $\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	1	+ 0,000 339 "
	0,2	+ 0,000 326 "

Versuche mit gesättigter Ag₂SO₄-Lösung lieferten keine brauchbaren Resultate, die thermoelectrischen Kräfte waren sehr schwach und inconstant.

Versuche mit Silbersalzen.

Ag | AgCl, KCl 0,1 + 0,000 681 V.

Mit stärker concentrirten Lösungen lassen sich offenbar wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in der Lösung des Alkalisalzes keine constanten Resultate erzielen; man erhält sogar schwache negative Werthe, d. h. der Strom geht an der erwärmten Stelle vom Metall zum Salz, eine Erscheinung die schon Bouty bei den aus Ag und Ag-Salzen combinirten Thermoelementen bemerkt hat.

Element	<i>m</i>	<i>dp/dv</i>
Ag AgCl, $\frac{1}{2}$ SrCl ₂	0,2	+ 0,000 318 V.
Ag AgCl, $\frac{1}{2}$ CdCl ₂	1,5	+ 0,000 353 "
	1,0	+ 0,000 310 "
	0,3	+ 0,000 458 "
Ag AgCl, $\frac{1}{2}$ ZnCl ₂	1,0	+ 0,000 143 "

Einfluss der Electrode.

Die Elemente

Hg, Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ CdCl ₂
Ag amalgam Hg ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ CdCl ₂
Ag amalgam Ag ₂ Cl ₂ , $\frac{1}{2}$ CdCl ₂

lieferten bei gleicher Concentration der CdCl_2 -Lösung dieselben thermoelectrischen Kräfte, es stimmt das damit überein, dass Silberamalgam sich auch sonst electromotorisch wie Quecksilber verhält.

Nichtwässerige Lösung.

$\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Br}_2$, KBr in Glycerin normal + 0,000 612 V.
für die entsprechende wässerige Lösung.

Cyansalze.

Es wäre von Interesse gewesen auch die Abhängigkeit der thermoelectrischen Kraft von Elementen, gebildet aus Hg resp. Ag und den löslichen Salzen dieser Metalle, von der Concentration der Salzlösung zu untersuchen. Da eingehendere Untersuchungen dieser Art bis jetzt nur von Ebeling¹⁾ für Zn - und Cu -Salze vorliegen. Leider liefern die Ag -Salze, wie schon Bouty festgestellt hat, keine constanten Werthe, auch die Hg -Salze versprechen wegen ihrer Neigung basische Salze zu bilden, keine sichern Resultate, ich führe daher nur einige Versuche an, die ich mit Cyansalzen unternahm.

Element	m	dy/dv
$\text{Hg} \frac{1}{2} \text{Hg}(\text{Cy})_2$	0,6	— 0,000 139 V.

In verdünnteren Lösungen lassen sich thermoelectrische Kräfte nicht mehr sicher nachweisen; die Elemente sind sehr empfindlich gegen Erschütterungen

Element	m	dy/pv
$\text{Ag} \text{AgCy}$, KCy	1	— 0,000 510 V.

In verdünnteren Lösungen schwache Zunahme der thermoelectrischen Kraft.

Resultate.

1. Ein Blick auf die Tabelle (vgl. Fig. 1) lehrt, dass im allgemeinen die thermoelectrische Kraft mit der Verdünnung der Lösung zunimmt. Man könnte geneigt sein, diese Zunahme auf Rechnung des mit der Verdünnung wachsenden Zerfalles der Molecüle zu setzen, und diese Auffassung wird begünstigt dadurch, dass die weniger dissociirten Sulfate auch erheblich geringere Thermokräfte liefern, als die stärker dissociirten Haloide, und dass ebenso die thermoelectrische Kraft des

1) Ebeling, Wied. Ann. 30. p. 530. 1887.

Elementes $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Br}, \text{KBr}$ sinkt, wenn die wässrige Salzlösung durch eine ebenso stark concentrirte Lösung des Salzes in Glycerin ersetzt wird. Gegen die Auffassung, dass der Dissociationsgrad für die Stärke der Thermokraft entscheidend ist, scheinen die hohen Werthe der thermoelectrischen Kraft zu sprechen, welche die Combinationen mit concentrirteren Lösungen von ZnCl_2 und CdSO_4 ergeben. Ob und welche Nebenumstände etwa hier das Resultat beeinflussen, scheint mir noch eine offene Frage zu sein.

2. Es geht zweitens aus der Tabelle hervor, dass in verdünnten Lösungen gleich concentrirte Lösungen, welche analog zusammengesetzte Salze derselben Säure enthalten, auch annähernd dieselben Werthe für die thermoelectrischen Kräfte liefern. Zum Beweis stelle ich die betreffenden Zahlen für Chloride und Sulfate zusammen.

Element	m	dy/dv
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$	0,1 + 0,000 700	V.
NaCl	0,1 + 0,000 670	"
NH_4Cl	0,1 + 0,000 623	"
LiCl	0,1 + 0,000 660	" (Nernst)
$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$	0,2 + 0,000 625	"
$\frac{1}{2} \text{SrCl}_2$	0,2 + 0,000 650	"
$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$	0,2 + 0,000 644	"
$\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$	0,2 + 0,000 777	"
$\frac{1}{2} \text{CdCl}_2$	0,2 + 0,000 789	"
$\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4, \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$	0,3 + 0,000 347	"
$\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,2 + 0,000 339	"
$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$	0,2 + 0,000 323	"
$\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4$	0,2 + 0,000 356	"
$\frac{1}{2} \text{CdSO}_4$	0,2 + 0,000 387	"
$\frac{1}{2} \text{CuSO}_4$	0,2 + 0,000 352	"

Das Resultat ist umso bemerkenswerther, als ja eine ganz ähnliche Beziehung auch für das Leitvermögen gilt.

3. Ebeling ¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass, während im allgemeinen die schlechtesten Leiter thermoelectrisch am wirksamsten sind, manche der von ihm untersuchten Lösungen, an derselben Concentrationsstelle, an der sie ein Maximum der Leitfähigkeit besitzen, auch ein solches der Thermokraft zeigen. Zum Theil gilt das auch für die von mir untersuchten Lösungen. So fällt das Maximum der Leitfähigkeit mit einem Maximum der Thermokraft zusammen bei ZnSO_4 und ZnCl_2 ,

1) Ebeling, l. c. p. 543.

während ich für Combinationen mit HCl- und CaCl_2 -Lösung, die doch ein stark ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit besitzen, eine derartige Beziehung nicht nachweisen konnte. Ich habe in Fig. 9 und 10 Taf. XII die Curve eingezeichnet, welche die Abhängigkeit der Thermokraft von der Concentration in den von Ebeling untersuchten Element $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2$ wiedergibt. Die Uebereinstimmung mit der von mir für das Element $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{ZnCl}_2$ gefundenen Curve erscheint mir bemerkenswerth.

Mit der Wahrnehmung Ebeling's, dass die gut leitenden Lösungen im allgemeinen kleinere Thermokräfte liefern, stimmt auch überein, dass ich in Ketten mit der gut leitenden HCl geringere thermoelectrische Kräfte beobachtete, als in solchen, welche die schlechten leitenden ZnCl_2 - und CdCl_2 -Lösungen enthielten.

4. Nernst¹⁾ hat auf Grund der van't Hoff'schen Theorie der Lösungen eine Beziehung abgeleitet zwischen Thermoelementen, welche denselben Electrolyten in verschiedener Concentration enthalten. Bezeichnet $dp_1/d\vartheta$ die thermoelectrische Kraft (Volt/Celsius) des Elementes mit der concentrirteren Lösung, $dp_2/d\vartheta$ dasselbe für das Element mit der verdünnteren Lösung, μ_1 und μ_2 die zu dp_1/dv und dp_2/dv gehörigen Concentrationen, so gilt die Beziehung:

$$\frac{dp_2}{d\vartheta} - \frac{dp_1}{d\vartheta} = \text{const.} \\ \ln \frac{\mu_1}{\mu_2}$$

und zwar soll die Constante gleich sein $0,860 \times 10^{-4}$. Statt des Verhältnisses der Concentrationen wird man für μ_1/μ_2 besser das Verhältniss der Leitfähigkeiten setzen, um den Fehler zu corrigiren, der dadurch entsteht, dass die zu den Messungen verwandten Lösungen nicht wie die Theorie es fordert, vollständig dissociirt sind. Ich habe nun die obige Constante aus meinen Zahlen zu berechnen versucht. Um der Forderung der vollständigen Dissociation des Electrolyten wenigstens annähernd zu genügen, konnten nur die mit Lösungen vom Moleculargehalt 0,5 abwärts berücksichtigt werden, ferner

1) Nernst, l. c. p. 169.

war aus demselben Grunde die Verwerthung der Zahlen ausgeschlossen, welche die Combinationen mit Sulfaten, sowie ZnCl_2 - und CdCl_2 -Lösungen geliefert hatten.

Diese von mir für die obige Constante vornehmlich aus den Elementen mit Lösungen vom Moleculargehalt 0,5 und 0,1 berechneten Werthe schwanken in unregelmässiger Weise zwischen $0,4 \times 10^{-4}$ und $1,2 \times 10^{-4}$. Ich verzichte daher auf eine Wiedergabe derselben und bemerke nur, dass auch die von Nernst selbst mit Lösungen bis zum Moleculargehalt 0,01 herab erhaltenen Zahlen innerhalb fast derselben Grenzen schwanken. Erklären lassen sich die vorkommenden Schwankungen, wenn man bedenkt, dass die fragliche Constante durch die Differenz zweier mit Beobachtungsfehlern behafteter Grössen bestimmt wird, und dass diese Fehler sich sowohl addiren als subtrahiren können. Gerade bei den verdünnten Lösungen enthaltenden Elementen werden die Resultate stark beeinflusst durch die Ströme, welche infolge der unvermeidlichen kleinen Erschütterungen der Electroden entstehen. Eine weitere, noch bedenklichere Fehlerquelle scheint mir darin zu liegen, dass die sogenannten unlöslichen Ag- und Hg-Salze in Wirklichkeit eben nicht unlöslich sind, sondern sich in der Salzlösung auflösen, und dass diese Löslichkeit ihrerseits von der Temperatur beeinflusst wird, so addiren sich dann zu den thermoelectrischen Kräften in ganz uncontrolirbarer Weise electromotorische Kräfte, welche durch Concentrationsunterschiede und durch Diffusion hervorgebracht werden. Naturgemäss werden solche Störungen, welche durch Concentrationsänderungen hervorgerufen werden, sich fühlbarer machen in verdünnten Lösungen, als in concentrirten. Dass die Silberhaloide sich in sehr beträchtlichem Maasse in Lösungen der Alkalihaloide lösen, ist längst bekannt. Die Resultate, die ich mit diesen Ketten erhielt, waren auch so unsicher, dass ich von deren vollständiger Veröffentlichung Abstand genommen habe. Inwieweit sich in Ketten mit sogenannten unlöslichen depolarisirenden Salzen sich diese letzteren an der Stromleitung betheiligen, müssen erst weitere Untersuchungen klar legen.

Ladenburg a, N., im October 1893.

9. Der Magnetismus eiserner Hohl- und Vollcylinder; von O. Grotrian.

(Hierzu Taf. XII Fig. 11a, 11b, 12 u. 13.)

Vor 43 Jahren sind von v. Feilitzsch Versuchsergebnisse mitgetheilt¹⁾, welche sich auf den Electromagnetismus von cylindrischen Eisenrohren bestimmter Länge beziehen, die mit geringem Spielraum in einander eingeschoben werden können. Die Beobachtung des magnetischen Momentes bei verschiedenen magnetisirenden Kräften für das weiteste Rohr Nr. 2, für dieses und das zweitweiteste Rohr Nr. 3, wenn letzteres in ersteres eingeschoben ist, für Nr. 2 und Nr. 3 zusammen, wenn noch ein drittes Rohr Nr. 4 eingeschoben ist etc., führten zu dem Resultate, dass der Magnetismus um so tiefer in eine derartige Combination von Hohlcyllindern eindringt, je grösser die magnetisirende Kraft ist. Tritt bei bestimmter magnetisirender Kraft für eine Combination von Rohren durch Hinzufügen noch eines Rohres keine merkliche Zunahme des magnetischen Momentes mehr ein, so würde der innere Durchmesser des vorletzten Rohres genähert die Grenze für das Eindringen des Magnetismus bezeichnen. Eine wirklich ganz scharfe Grenze ergeben die Versuche von v. Feilitzsch nicht. Allerdings gelangt derselbe zu bestimmten Zahlen für die Tiefe des Eindringens bei verschiedenen Stromstärken.²⁾ Aber die erhaltenen Werthe sind durch Extrapolation gefunden und daher nicht absolut zuverlässig, wenn sie auch die Tiefe für das Eindringen einer *merklichen* Magnetisirung darstellen mögen. In der That sind Beobachtungsergebnisse, bei denen die Zunahme des magnetischen Momentes durch Hinzufügen eines Rohres zu einer Combination von Hohlcyllindern wirklich gleich Null wäre, in der Abhandlung von v. Feilitzsch nicht mitgetheilt.³⁾

1) v. Feilitzsch, Pogg. Ann. 80. p. 321. 1850.

2) l. c. p. 333 — 336.

3) l. c. vgl. Tabelle p. 330 — 332.

Die Vergleichung des magnetischen Momentes für das weiteste Rohr mit demjenigen eines Volccylinders von nahezu gleichem äusseren Durchmesser führte v. Feilitzsch zu dem Resultate, dass bei schwachen Strömen das magnetische Moment in beiden von gleicher Grösse ist, dass dagegen bei stärkeren Strömen das Moment des massiven Cylinders als das grössere erscheint. Hieraus wäre zu schliessen, dass bei grösserer magnetisirender Kraft auch die centralen Schichten des Stabes magnetisirt werden.

Damit in Uebereinstimmung sind auch die Versuchsergebnisse von vom Kolke¹⁾, erhalten durch Messung der Kraft, welche ein zugespitztes Eisenstäbchen von den verschiedenen Stellen der Polfläche eines Electromagneten abreisst. Danach ist die Anziehung am Rande der Fläche am grössten, in der Mitte am kleinsten. Das Verhältniss der Anziehungskräfte hängt von der Stärke des magnetisirenden Stromes ab, derart, dass bei schwächerer Magnetisirung das Verhältniss zwischen der Anziehung der Mitte und des Randes grösser ist als bei stärkerer.

Da das Ziel, welches in der Arbeit von v. Feilitzsch verfolgt wird, gewiss nicht ohne Interesse ist, so unternahm es der Verfasser, die Versuche unter veränderten Verhältnissen zu wiederholen.

Die Tiefe des Eindringes der Magnetisirung in cylindrische Eisenkörper lässt sich aus den Versuchen von v. Feilitzsch nur genähert erkennen. Denn eine Combination von Eisenrohren, die selbst mit sehr kleinem Spielraum in einander eingeschoben sind, wird sich nicht streng wie ein einziger eiserner Hohlcylinder verhalten, dessen äusserer und innerer Durchmesser gleich sind dem äusseren Durchmesser des weitesten und dem inneren Durchmesser des engsten Rohres der Combination.

Offenbar wird bei derartigen Versuchen Gleichheit der Structur der Eisenkörper erforderlich sein, wenn man zuverlässige Schlüsse aus den Beobachtungen ziehen will. Der, bezw. die, von v. Feilitzsch untersuchten Volccylinder waren

1) vom Kolke, Pogg. Ann. 81. p. 321. 1850.

aber, wie er selbst zugibt¹⁾, aus anderem Material als die Eisenrohre hergestellt.

Berücksichtigt man diese Umstände unter voller Anerkennung des von v. Feilitzsch gelieferten werthvollen Beobachtungsmaterials, so wird ersichtlich, dass man zu Resultaten von grösserer Klarheit gelangen wird durch Untersuchung von gleich langen Hohlcyllindern, die sämmtlich gleiche äussere aber verschiedene innere Durchmesser besitzen. Dieselben hätte man ausserdem bezüglich ihres magnetischen Verhaltens mit einem Vollcylinder von gleichem Durchmesser zu vergleichen. Dabei wäre, falls die Resultate Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben sollen, besondere Rücksicht auf die gleichartige Beschaffenheit der untersuchten Eisenkörper zu nehmen.

Eine derartige Untersuchung, auf deren Ausführbarkeit bereits v. Feilitzsch in kurzen Worten hinweist²⁾, hat der Verfasser durchzuführen unternommen. Dieselbe soll im Folgendem mitgetheilt werden.

1. Das Beobachtungsverfahren.

Die Bestimmung der magnetischen Momente der eisernen Hohl- und Vollcylinder geschah mittels des Ablenkungsverfahrens in der ersten Hauptlage, wobei die Wirkung beobachtet wurde, welche die Magnetisirungsspule mit und ohne Eisenkörper auf eine Bussolennadel ausübte. Der Weg für die Auswerthung der magnetischen Momente war anfänglich folgendermaassen vorgesehen.

Es bezeichne

J die Stärke des magnetisirenden Stromes in Dekampères oder ($\text{cm}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1}$) Einheiten,

M das temporäre magnetische Moment des Eisenkörpers in ($\text{cm}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1}$) Einheiten,

F (cm^2) die gesammte Windungsfläche der Magnetisirungsspule,

φ_1 und φ_2 die Ablenkungswinkel der Bussolennadel aus dem Meridian für zwei Abstände a_1 und a_2 (cm) zwischen Nadelmitte und der Mitte der Spule, bezw. des Eisenkörpers,

1) v. Feilitzsch, Pogg. Ann. 80. p. 333. 1850.

2) l. c. p. 336.

T ($\text{cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$) die Intensität des Erdmagnetismus incl. derjenigen etwaiger constanter Localwirkungen, dann ist, wie leicht ersichtlich

$$\frac{M + F \cdot J}{T} = \frac{1}{2} \frac{a_2^5 \operatorname{tg} \varphi_2 - a_1^5 \operatorname{tg} \varphi_1}{a_2^3 - a_1^3} = R.$$

Bezeichnen ferner ψ_1 und ψ_2 die Ablenkungswinkel durch die Spule allein für zwei Abstände b_1 und b_2 beim Strome i , dann ist

$$\frac{F \cdot i}{T} = \frac{1}{2} \frac{b_2^5 \operatorname{tg} \psi_2 - b_1^5 \operatorname{tg} \psi_1}{b_2^3 - b_1^3} = S.$$

Aus beiden Ausdrücken ergibt sich durch Elimination von T das magnetische Moment

$$M = F \left\{ \frac{R}{S} i - J \right\}.$$

Thatsächlich wurden für jede Stromstärke J , bez. i , Beobachtungen bei zwei Abständen a_1, a_2 , bez. b_1, b_2 ausgeführt. Aus Gründen, die später dargelegt werden sollen, ist indessen ein anderes als das soeben erläuterte Rechenverfahren angewandt worden.

Zur Erkennung deutlich hervortretender Abweichungen zwischen den einzelnen Eisenkörpern war eine Magnetisirungsspule nöthig, die einen genügend starken Strom verträgt und eine genügend hohe magnetisirende Kraft liefert. Verfasser veranlasste zunächst die Herstellung zweier Spulen, die auf gut trockenes paraffinirtes Holz gewickelt wurden. Die Windungsfläche derselben ermittelte man unter Anwendung von Streifen aus halbtransparentem Pauspapier. Letztere waren in der von Himstedt¹⁾ angegebenen Weise zugeschnitten. Das Durchlochen mit feiner Nadel erfolgte an drei Stellen je einer Windungslage. Die Streifen wurden unmittelbar nach Herstellung der Marken auf ein gutes versilbertes Messingmillimetermaass durch Gewichte angespannt gelegt. Es war dann leicht, unter Anwendung einer Lupe durch das halbdurchscheinende Papier hindurch den Abstand der mittels der Nadel gemachten Löcher unter Schätzung von $\frac{1}{30}$ Millimeter zu ermitteln. Der den Umfang darstellende Abstand erfuhr

1) Himstedt, Wied. Ann. 26. p. 555. 1885.

bei der Bestimmung der Windungsfläche noch eine kleine Correction wegen der Papierdicke in der von Heydweiller¹⁾ angegebenen Weise. Die Windungsfläche der stärker wirkenden Spule wurde auf diese Weise gleich 11943 qcm gefunden. Dieselbe besitzt 363 Windungen in 8 Lagen. Die Länge derselben beträgt 15,21 cm. Der innerste und äusserste Windungsradius ist gleich 1,99 bez. 4,33 cm.

Leider erwies sich dieselbe und noch weniger eine zweite ebenfalls ausgemessene Spule als nicht genügend wirksam für den angestrebten Zweck. Zur Vermeidung von weiteren die eigentlichen Beobachtungen über die Gebühr verzögernden Vorarbeiten entschloss sich der Verfasser, eine bereits fertige Spule, dem Physikalischen Institute der Aachener Hochschule gehörig, zu benutzen, die von Hrn. Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Wüllner freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Dieselbe ist auf einen Messingrahmen gewunden. Ihre Windungszahl gleich 500 (bei 10 Windungslagen) kann nach den dem Verfasser gemachten Angaben bis auf ca. 1 Proc. zu hoch angenommen sein. Aus dieser und dem inneren und äusseren Durchmesser lässt sich die Windungsfläche berechnen. Für letztere ist ausserdem eine Controlle möglich durch galvanische Vergleichung der Spule mit der oben genannten direct ausgemessenen, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1a und 1b zu sehen. Die Bussole *B* besitzt einen in $\frac{1}{6}$ Grad getheilten Kreis von 16,5 cm Durchmesser. Die 3,56 cm lange Nadel ist an einem Coconfaden aufgehängt, der am oberen Ende des Suspensionsrohres *R* aufgehängt ist. Die Nadel ist mit einem Aluminiumzeiger für die Winkelablesung versehen. Letztere geschieht mit Hülfe zweier Lupen, die um die Axe der Bussole drehbar sind. Die Nadel trägt unten ein Aluminiumblech, welches als Luftdämpfer innerhalb eines unter der Theilung befindlichen Glascylinders schwingt.

Die Bussole ist auf einem mit Zinkfüssen *U* versehenen Brett *bb* befestigt, lässt sich aber in verticaler Richtung auf- und abwärts bewegen, was durch Drehen des Schrauben-

1) Heydweiller, Vergleichende absolute Strommessungen mittels der electrodynamischen Wage nach Lord Rayleigh und der Tangentenbussole. Würzburg, Inaug.-Diss. p. 17.

kopfes V bewirkt werden kann. Die Verlängerung der zugehörigen Schraubenaxe geht durch den Mittelpunkt des Theilkreises. In der Mitte ist bb mit einer Längsrinne und einer Centimetertheilung versehen. In ersterer kann ein Magnet verschoben werden, sodass bb mit der darauf befestigten Busssole für sich den bekannten Ablenkungsapparat darstellt. Zum Träger der Magnetisirungsspule eignet sich bb aus verschiedenen Gründen nicht.

Die mehrere Kilogramm schwere Spule S ruht auf einem Holzklotz HH , der in der Mitte den Flanschen der Spule entsprechend cylindrisch ausgehöhlt ist (vgl. Fig. 1a). In den schmalen Seitenflächen des Klotzes sind vier Handhaben $h_1 h_2 h_3 h_4$ befestigt. Durch diese wird es möglich, dass zwei Personen, die eine $h_1 h_2$, die andere $h_3 h_4$ ergreifend, die Spule leicht und gleichmässig aufheben und dieselbe an anderer Stelle, in bestimmter Weise eingestellt, ohne Stoss wieder niedersetzen können.

Die innere Höhlung des Spulenrahmens lässt sich auf beiden Seiten durch zwei auf der Drehbank hergestellte Zinkscheiben abschliessen, welche mit einer kleinen der Spulenaxe entsprechenden Oeffnung versehen sind. Visirt man durch beide Oeffnungen hindurch, so kann man die Bussole unter Zuhülfenahme einer daran angebrachten Marke in die richtige Höhe stellen, bei welcher die Nadelmittle in der Spulenaxe liegt.

Der Spulenklotz ruht auf einem 2,5 cm dicken, gut trockenen Eichenholzbrett $E_1 E_2$, welches mit mehreren Messingstellschrauben versehen ist und durch diese unter Anwendung einer Libelle horizontal gerichtet werden kann. Statt der üblichen drei Stellschrauben sind hier deren fünf $M_1 M_2 M_3 M_4 M_5$ angeordnet. Es ist dies geschehen in nothwendiger Rücksicht auf das Gewicht der Spule, um der Gefahr des seitlichen Kippens sowie eines Durchbiegens des Brettes $E_1 E_2$ entgegenzuwirken.

Am Ende E_1 des Brettes ist, wie die Figuren zeigen, ein im rechten Winkel gebogenes Messingblech m mit rechtwinkeligem Einschnitt e angeschraubt. Bei der Messung werden die Innenränder von e an den cylindrischen Theil v der Bussolenstellschraube angelegt. Auf dem Brett $E_1 E_2$ ist eine Mittellinie $p_1 p_2$ gezogen, welche zugleich durch den Scheitel-

punkt des Winkels hindurchgeht, den die Innenränder von e mit einander bilden. Durch Maassstäbe mit Millimetertheilung sind die Abstände dreier Punkte auf der Mittellinie von dem Scheitelpunkte von e mit thunlichster Sorgfalt ermittelt. Addirt man hierzu noch die aus dem gemessenen Durchmesser von v zu bestimmende Entfernung des Scheitelpunktes von e von der geometrischen Axe von v , so erhält man damit den Abstand der drei Punkte vom Aufhängepunkte der Nadel. Bei den Messungen wurden benutzt die Abstände 69,45 cm, 101,25 cm und 131,85 cm. Jedoch sind aus später zu erörternden Gründen die Beobachtungen für 131,85 cm in den Endresultaten nicht mit verwerthet.

Der Spulenklotz ist gut rechteckig abgehobelt. Die in denselben eingeschnittene cylindrische Hohlkehle ist den Längskanten des Klotzes parallel hineingearbeitet. Die Einstellung der Spulenaxe parallel und vertical über der Mittellinie $p_1 p_2$ erfolgt mittels zweier Marken $o_1 o_2$ an den schmalen Endflächen des Klotzes. Denselben entsprechen für jeden der benutzten Abstände zwei Punkte in $p_1 p_2$, auf die $o_1 o_2$ gleichzeitig eingestellt werden. Die Lage der ersteren ist bei sorgfältiger Ausmessung der Dimensionen des Klotzes und der Spule so gewählt, dass bei der Einstellung der Marken die Spulenmitte sich in einem der drei Abstände (vgl. oben) befindet.

Der magnetisirende Strom wurde geliefert von zwei Doppel-accumulatoren¹⁾ sowie bei Strömen von etwa 15 Amp. an von einer Schuckert'schen Dynamomaschine für constante Klemmspannung. Wenn diese als Stromquelle diene, so waren die Accumulatoren dagegen geschaltet. Sie wurden dabei neu geladen und verminderten zugleich die Schwankungen des Maschinenstromes.

Die Dynamomaschine befindet sich im Untergeschoss des Gebäudes und liegt um zwei Stockwerke tiefer, als der Beobachtungsraum. Die Entfernung der Spule von den Accumulatoren beträgt ca. 10 m. Beide sind durch 3 mm dicke durch Guttapercha isolirte Drähte mit einander verbunden. Letztere laufen dicht neben einander hin, sodass electromagnetische Wirkungen der Doppelleitung nicht zu befürchten sind.

1) Bezogen von der Accumulatorenfabrik Actiengesellschaft zu Hagen i. W. Maximaler Entladestrom gleich 27 Amp.

In die Leitung ist ein von dem Mechaniker Hrn. Otto Wolff in Berlin gelieferter, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geachteter Normalwiderstand aus Manganin für starke Ströme eingeschaltet. Derselbe hängt in einem Petroleumbade. Die Widerstandsänderung durch Temperatureinflüsse konnte unbedenklich vernachlässigt werden. Fast immer wurde bei den Versuchen der Widerstand vom Sollwerthe 0,01, in einzelnen Fällen von 0,1 Ohm verwendet. Von den Enden des Widerstandes zweigt sich eine Leitung zu einem Torsionsgalvanometer von 1 Ohm mit Vorschaltwiderständen ab. Um im Interesse der Genauigkeit möglichst grosse Drehungen des Torsionszeigers zu erhalten, war als Vorschaltwiderstand nicht ein Kasten mit 0, 9, 99 . . . Ohm, sondern es waren deren zwei in Parallelschaltung angewandt, sodass der zweiten Stöpselung nicht 9, sondern $9/2 = 4,5$ Ohm entsprechen. Bei den Messungen kam nur der Vorschaltwiderstand 0 und 4,5 zur Verwendung. Die kleinste für die Endresultate verwendete Drehung des Torsionszeigers beträgt etwa 35 Doppelgrade. In die Stromleitung sind ausserdem als Stromregulatoren veränderliche Widerstände für stärkere Ströme eingeschaltet.

2. Die untersuchten Eisenkörper.

Bei den in Rede stehenden Beobachtungen wird die Frage nach der Structurgleichheit der untersuchten Eisenkörper von Wichtigkeit sein. Verfasser wandte sich wegen der Materialbeschaffung an den Aachener Hütten-Actien-Verein Rothe Erde bei Aachen mit der Bitte, es möge ihm eine Eisenstange aus möglichst weichem Eisen überlassen werden. Durch das freundliche Entgegenkommen der Hrn. Kirdorf und Kintzlée wurde dem Verfasser eine ca. 3,5 cm dicke Stange aus Schweisseisen zur Verfügung gestellt und im Hüttenwerke in Abschnitte von ca. 11 cm Länge zersägt. Die einzelnen Stücke sind in der Reihenfolge, die sie in der Stange als Ganzes einnehmen, mit den Nummern 1, 2, 3 . . . 24 versehen. Aus diesen Abschnitten ist eine Anzahl zur Untersuchung herausgegriffen. Es wurden aus denselben Hohl- und Vollcylinder, alle von gleicher Länge und gleichem äusserem Durchmesser hergestellt. Im Mittel beträgt erstere 10,970 cm, letzterer 3,310 cm. Die

Hohlcyylinder wurden mit verschieden weiten Durchbohrungen versehen, besitzen somit verschiedene Wandstärke.

Es ist ersichtlich, dass durch Untersuchung mehrerer Volccylinder, die wesentlich verschiedenen Stellen der Stange entnommen sind, eine Controlle auf Structurgleichheit durch die magnetischen Messungen zu erhalten ist.

Eine von Hrn. Prof. Dr. Stahlschmidt freundlichst veranlasste Analyse des Versuchsmaterials ergab an fremden Bestandtheilen:

0,320	Proc.	Phosphor,
0,019	„	Schwefel,
0,140	„	Mangan,
0,010	„	Silicium,
0,104	„	Kohlenstoff.

Vor der Untersuchung wurden die Eisencylinder ausgeglüht und langsam erkalten gelassen. Für die Beobachtung wurden dieselben in ein geeignetes Gestell gelegt, welches in den inneren Hohlraum der Spule *S* geschoben wurde. Die Dimensionen des Gestells sind so abgemessen, dass die Axe des betreffenden Eisencylinders mit der Spulenaxe zusammenfällt. Die Cylinder wurden mittels eines passend abgemessenen Messingbleches von T-förmiger Gestalt bis zu ganz bestimmter Tiefe in die Spule eingeschoben, sodass die Mitte des betreffenden Eisenkörpers mit derjenigen der Spule zusammenfiel.

Es möge hier noch bemerkt werden, dass die Eisencylinder wesentlich frei von remanentem Magnetismus sind. Eine mehrfach wiederholte Beobachtung der Nullstellung der Nadel vor und nach dem Durchleiten des Stromes durch die Spule ergab, mochte der Eisencylinder in der Spule liegen oder nicht, gar keine oder so kleine Winkelunterschiede, dass diese theils auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden können, andernfalls aber zu vernachlässigenden Werthen eines remanenten magnetischen Momentes entsprechen.

3. Die Beobachtungen.

Bei der Bestimmung des magnetischen Momentes nach der Ablenkungsmethode wird man nicht nur für zwei Abstände und bei vertauschter Lage der Pole, sondern auch am besten für Lagen des ablenkenden Magneten auf beiden Seiten der

Bussole beobachten, letzteres namentlich, um die Fehler im Abstände zwischen Nadel- und Magnetmitte zu eliminieren.

Auf die Beobachtung für beide Seiten der Bussole ist verzichtet theils wegen Raummangels, namentlich aber, um die Zeit für die Beobachtungen nicht über die Gebühr zu verlängern.

Die Messungen geschahen durch zwei Beobachter. Der Verfasser beobachtete die Ablenkungswinkel an der Bussole, während der Gehülfe des electrotechnischen Instituts, Hr. Schiffler, der mit der Aufstellung und Ablesung des Torsionsgalvanometers wohl vertraut ist, die Stromstärke an letzterem Instrumente ablas. Seine Messungen wurden überdies gelegentlich vom Verfasser kontrollirt.

Bei jeder Beobachtungsreihe, höchstens einem halben Tage entsprechend, wurde mindestens eine Beobachtung mit Spule ohne Eisenkörper gemacht. Bei jeder Lage der Spule mit oder ohne Eisencylinder wurde der Strom einmal commutirt, sodass die Bussolennadel nach der entgegengesetzten Seite ausschlug. Es werden hierdurch Fehler eliminirt, die aus einer geringen Abweichung der Linie $p_1 p_2$ (vgl. Fig. 1a) von der magnetischen Ost-West-Richtung entspringen können. Die Orientirung von $p_1 p_2$ erfolgte mittels einer dem geodätischen Institute gehörenden Anlagebussole. Nach einer Messung für einen der drei Abstände (vgl. oben) folgte eine solche für eine zweite Entfernung, worauf in den meisten Fällen die Messung für den ersten Abstand nochmals ausgeführt wurde. Da an beiden Spitzen des Nadelzeigers abgelesen wurde, so erhielt man für jede der beiden Entfernungen acht bez. vier Winkel, aus denen später die Mittel genommen wurden. Während der Beobachtung der Ablenkungen wurde wiederholt die Stärke des abgezweigten Stromes am Torsionsgalvanometer gemessen.

Letzteres Instrument wurde gelegentlich behufs Graduirung mit den beiden Doppelaccumulatoren und einem Rheostaten in einen einfachen Stromkreis eingeschaltet. Die Graduirung ergab sich durch Aenderung des Rheostatenwiderstandes unter Berücksichtigung der sonstigen Widerstände des Kreises. Der Widerstand der Accumulatoren, die in Parallelschaltung lagen, konnte vernachlässigt werden. Nach geeigneten Zeitintervallen wurde das Torsionsgalvanometer einer Aichung unterzogen.

Bei letzterer bediente man sich eines Fleming'schen Normalelementes, in welchem der Strom compensirt wurde. Die Enden des Zweiges, welcher das Normalelement und ein Galvanoskop enthielt, waren an die Klemmen des Widerstandes von 10 Ohm¹⁾ geführt. Letztere standen zugleich mit den Enden eines zweiten Zweiges in Verbindung, welcher zwei Daniell'sche Elemente, Regulirwiderstände und das zu Eichende Instrument enthielt. Mittels der stetig veränderbaren Regulirwiderstände wurde das Stromelement compensirt. Die electromotorische Kraft desselben ist nach C. L. Weber²⁾ mit 1,100 Volt in Rechnung gesetzt. Diese dividirt durch den Widerstand 10 Ohm, an dem die entsprechende Correction wegen der Temperatur angebracht wurde, liefert die Stromstärke in Ampère. Dieselbe ergibt nebst der am Torsionsgalvanometer gemachten Ablesung (Mittel aus zehn Beobachtungen), welche eine der Graduirung entsprechende Correction erfuhr, den Reductionsfactor des Instrumentes.

Vor dem Ansetzen des Normalelementes wurde der Zinkstab in verdünnte Schwefelsäure getaucht und sorgfältig abgespült, während der Kupferstab durch Eintauchen in Kupfervitriollösung als Kathode einen frischen Kupferüberzug erhielt.

Bei der Berechnung der Stärke des magnetisirenden Stromes wurde der Einfluss der Temperatur auf die von dem Wolff'schen Normalwiderstände (vgl. p. 712) abgezweigte Leitung berücksichtigt. Für die 3 cm dicken Abzweigeindrähte von 2,25 m Länge sind 0,0055 Ohm in Rechnung gesetzt. Bezeichnet demnach w_1 den Widerstand der abgezweigten Leitung, w_0 denjenigen des Normalwiderstandes, α die in Rücksicht auf die Graduirung corrigirte Ablesung am Torsionsgalvanometer, C (nahezu gleich 1) dessen Reductionsfactor auf Milliampère, dann ist die Stärke des magnetisirenden Stromes in Ampère

$$J = \frac{\alpha \cdot C}{1000} \cdot \frac{w_1 + w_0}{w_0}.$$

Die Berechnung der magnetischen Momente konnte in der auf p. 708 u. 709 dargelegten Weise leider nicht ausgeführt werden.

1) Es war das ein von Siemens & Halske bezogener Dekadenwiderstand.

2) C. L. Weber, Electrotechn. Zeitschr. p. 181. 1891.

Nach Beendigung der Hauptmessungen stellte sich heraus, dass die beobachteten Ablenkungen der Bussolennadel durch die Spule ohne Eisenkörper nicht dem dafür geltenden Gesetze folgten.

Bezeichnen ψ_1 und ψ_2 die Ablenkungswinkel der Nadel für zwei Abstände a_1 und a_2 bei demselben Strome, so sollen die Tangenten der Winkel sich merklich umgekehrt wie die dritten Potenzen der Abstände verhalten oder genauer

$$\frac{\operatorname{tg} \psi_1}{\operatorname{tg} \psi_2} = \frac{a_2^3 \left(1 + \frac{k}{a_1^3}\right)}{a_1^3 \left(1 + \frac{k}{a_2^3}\right)}.$$

Für die Magnetisirungsspule ist $k = 122,83 \text{ (cm}^3\text{)}$.¹⁾ Es war z. B. beobachtet beim Strome $i = 9,656 \text{ Amp.}$

$$\psi_1 = 59,420^\circ \text{ für } a_1 = 69,45 \text{ cm,}$$

$$\psi_2 = 25,602^\circ \text{ für } a_2 = 101,25 \text{ cm.}$$

Hieraus findet sich

$$\frac{\operatorname{tg} \psi_1}{\operatorname{tg} \psi_2} = 3,532, \quad \frac{a_2^3 \left(1 + \frac{k}{a_1^3}\right)}{a_1^3 \left(1 + \frac{k}{a_2^3}\right)} = 3,140.$$

Die Abweichung von ca. 12 Proc., die sich bei jeder Beobachtung mit Spule allein wieder findet, muss natürlich Bedenken erregen. Die nächstliegende Vermuthung dürfte darin bestehen, die Abweichung auf die Vernachlässigung der Torsion des Nadelcoconfadens zurückzuführen. Eine einfache Rechnung zeigt indessen, dass diese überhaupt im vorliegenden Falle nicht berücksichtigt zu werden braucht. Denn wiederholte Versuche führten übereinstimmend auf den kleinen Werth 0,001 für das Torsionsverhältniss.

Nachdem die verschiedensten Erklärungsversuche fehlgeschlagen waren, wurden nach Beendigung der Hauptbeobachtungen Versuche angestellt für die Wirkung der Spule allein auf die Bussole für verschiedene Stromstärken und die drei Abstände $a_1 = 69,45 \text{ cm}$, $a_2 = 101,25 \text{ cm}$, $a_3 = 131,85 \text{ cm}$. Die folgende Tabelle I enthält die Versuchsergebnisse.

1) Ueber die Berechnung vgl. w. u. p. 720 u. 728.

Tabelle I.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
ψ	$\operatorname{tg} \psi$	i_1	i_2	i_3	$\frac{i_3}{i_1}$	$\frac{i_3}{i_2}$
3,430°	0,0599	—	—	3,287	—	—
7,697°	0,1352	—	3,218	[7,123]	—	2,214
10,155°	0,1791	—	[4,137]	9,352	—	2,260
13,665°	0,2431	—	[5,476]	12,266	—	2,240
15,825°	0,2834	—	6,319	[13,977]	—	2,212
17,610°	0,3174	—	[6,949]	15,419	—	2,219
22,140°	0,4069	—	[8,610]	19,066	—	2,214
23,770°	0,4404	—	9,233	[20,487]	—	2,219
25,740°	0,4821	3,218	[9,971]	[22,254]	3,099	—
27,862°	0,5286	[3,467]	[10,794]	24,224	—	2,244
31,425°	0,6110	3,908	12,251	—	3,134	—
37,622°	0,7707	[4,765]	15,094	—	3,168	—
43,960°	0,9643	[5,803]	18,202	—	3,137	—
47,157°	1,0783	6,414	[20,161]	—	3,143	—
51,985°	1,2792	[7,496]	23,614	—	3,150	—
58,140°	1,6090	9,271	—	—	—	—
64,580°	2,1041	12,232	—	—	—	—

In der ersten Columnne sind unter ψ die beobachteten Ablenkungswinkel (Mittelwerthe aus je vier Zahlen) für irgend einen der drei Abstände, in Columnne 2 die entsprechenden Tangenten angeben. In den Columnnen 3, 4, 5 bedeuten die *nicht* eingeklammerten Zahlen unter i_1 , i_2 , i_3 die beobachteten Stromstärken in Ampère für die Abstände a_1 , a_2 , a_3 .

Fig. 4 enthält die Resultate in graphischer Darstellung, bei welcher die i als Abscissen, die Werthe von $\operatorname{tg} \psi$ als Ordinaten aufgetragen sind. Der Verlauf der Curven ist fast genau geradlinig. Jedoch geht der geradlinige Theil der Curven rückwärts verlängert nicht durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems, was eigentlich der Fall sein sollte. Vielmehr sind die Curven im anfänglichen Verlaufe schwach convex gegen die Abscissenaxe gekrümmt.

Entnimmt man durch graphische oder rechnerische Interpolation den Beobachtungen Werthe für $\operatorname{tg} \psi_1$, $\operatorname{tg} \psi_2$, $\operatorname{tg} \psi_3$, die derselben Stromstärke entsprechen, so stehen dieselben, wie bereits oben ausgeführt wurde, nicht in dem Verhältniss, welches die Theorie verlangt. Für $\operatorname{tg} \psi_1 / \operatorname{tg} \psi_3$ ergibt sich z. B.

für 10 Amp. der Werth 2,501, während derselbe aus den Abständen berechnet gleich

$$\frac{131,85^3}{101,25^3} \left(1 + \frac{122,83}{101,25^3} \right) = 2,219$$

sein sollte.

Anders gestalten sich aber die Zahlenverhältnisse, wenn man, anstatt das Verhältniss der Tangenten für eine bestimmte Stromstärke zu bilden, das Verhältniss der Stromstärken für dieselbe Tangente, bez. denselben Ablenkungswinkel, berechnet. In Tabelle I bedeuten die eingeklammerten Zahlen interpolirte Werthe der i , die derselben Tangente entsprechen, wie ein in derselben Horizontalreihe stehendes nicht eingeklammertes i . In Columnne 6 und 7 sind die Verhältnisse i_2/i_1 und i_3/i_2 angegeben. Dieselben entsprechen merklich den theoretischen Werthen, die gleich 3,140 und 2,219 sein sollen. Das Mittel aus den i_2/i_1 ist gleich 3,139, dasjenige aus den i_3/i_2 gleich 2,228.

Um die Ursache für die beobachteten Abweichungen zu ergründen, wurden zunächst anstatt mittels der Spule einige Ablenkungsversuche mittels eines Stahlmagnetes gemacht. Da bei diesem ähnliche Differenzen zum Vorschein kamen, so musste die Fehlerquelle in der Bussole gesucht werden. Letztere wurde daher entfernt und an ihre Stelle eine Siemens'sche Sinus-Tangenten-Bussole gesetzt, bei welcher die Nadel auf einer Spitze hängt. Die Messung der Ablenkungswinkel ist hier weniger genau als bei der anderen Bussole, da bei der ersteren der Theilkreis in ganze Grade getheilt ist und nur 9 cm Durchmesser besitzt. Die Abstände zwischen Spulen- und Nadelmittle wurden durch zugespitzte Senkel, die über der Nadelmittle und dem der Spulenmitte entsprechenden Punkte auf $p_1 p_2$ hingen, festgelegt und durch passende Aufstellung der Bussole den früheren gleich gemacht. Für die dem Instrument beigegebenen Tangentennadel von 3,1 cm Länge ergeben sich folgende Resultate:

$a_1 = 69,45 \text{ cm}$			$a_2 = 101,25 \text{ cm}$			$a_3 = 131,85 \text{ cm}$		
i_1	$\text{tg } \psi_1$	$\frac{\text{tg } \psi_1}{i_1}$	i_2	$\text{tg } \psi_2$	$\frac{\text{tg } \psi_2}{i_2}$	i_3	$\text{tg } \psi_3$	$\frac{\text{tg } \psi_3}{i_3}$
5,545	0,9725	0,1754	5,711	0,3242	0,05677	5,856	0,1443	0,02464
10,043	1,7558	0,1748	9,940	0,5577	0,05611	—	—	—

Hier zeigt sich, wie aus den Zahlen für $\text{tg } \psi_1 / i_1$ und $\text{tg } \psi_2 / i_2$ hervorgeht, Proportionalität zwischen Tangente und Stromstärke. Bildet man die Verhältnisse der Tangenten für den Strom 1 Amp., so findet man bei Benutzung der Mittelwerthe $\text{tg } \psi_1 / \text{tg } \psi_2 \cdot i_2 / i_1 = 3,102$, $\text{tg } \psi_2 / \text{tg } \psi_3 \cdot i_3 / i_2 = 2,290$, also Zahlen, welche mit den aus den Abständen berechneten wesentlich übereinstimmen.

Die gefundenen Abweichungen (s. o.) drängten nothwendig zu der unliebsamen Erklärung, dass magnetische Localeinflüsse in der für die Messungen benutzten Bussole mitgewirkt haben. Es müssen das Einflüsse sein, die sich mit der Intensität des Feldes, welches durch die Spulen mit oder ohne Eisenkörper erzeugt wird, ändern, d. h. die Bussole muss eisenhaltig sein. Zu dieser Schlussfolgerung, deren Möglichkeit bei der sonst recht guten mechanischen Ausführung der Bussole nicht ins Auge gefasst war, gelangte der Verfasser erst nach Abschluss der Hauptbeobachtungen. Die Richtigkeit der Folgerung wurde constatirt, nachdem die Theile des Instrumentes auseinander genommen waren. Ein leicht beweglich aufgehängter Magnetstab von ca. 19 cm Länge liess sich durch periodisches Annähern und Entfernen der Messingtheile des Instrumentes in Schwingungen versetzen.

Bei dieser Sachlage war man vor die Alternative gestellt, entweder von einer Berechnung der magnetischen Momente ganz abzusehen und nur die beobachteten Werthe der Ablenkungswinkel und Stromstärken mitzuthellen, die wenigstens qualitativ das Verhalten der untersuchten Eisenkörper deutlich charakterisiren, oder einen andern als den anfangs beabsichtigten Weg der Rechnung einzuschlagen, durch den man unabhängig von magnetischen Wirkungen der Bussole zu richtigen Zahlen gelangt.

Ein solcher Weg ist vorhanden. Bei Benutzung desselben

würde auch der Einfluss einer merklichen Torsion des Coconfadens, wenn sie vorhanden wäre, herausfallen.

Angenommen es sei die Abhängigkeit zwischen dem Ablenkungswinkel ψ der Bussolennadel, bez. $\operatorname{tg} \psi$, und der Stärke i des Stromes in der Spule ohne Eisenkörper durch Versuche ermittelt für einen Abstand a . Es bezeichne ferner φ den Ablenkungswinkel der Nadel für die Wirkung von Spule und Eisenkörper für denselben Abstand a beim Strome J . Bedeutet M das magnetische Moment des Eisenkörpers, F die Windungsfläche der Spule, dann entspricht dem Ablenkungswinkel ψ ein galvanisches Moment $F \cdot i$, dem Winkel φ ein galvanisches Plus magnetisches Moment gleich $F \cdot J + M$.

Aus der Tabelle oder Curve für ψ und i oder noch besser für $\operatorname{tg} \psi$ und i (letzterer Zusammenhang ist wegen der nahezu proportionalen Aenderung beider Grössen vorzuziehen) lässt sich derjenige Strom J_1 ermitteln, der in der Spule ohne Eisenkern fliessend die Nadel um φ ablenken würde. Es würde somit das galvanische Moment $F \cdot J_1$ dieselbe Wirkung wie $F \cdot J + M$ ausüben.

Das Drehungsmoment, welches die Spule mit dem galvanischen Moment $F \cdot J_1$ auf die um φ abgelenkte Nadel ausübt, deren Länge gegen a klein ist, berechnet sich für die erste Hauptlage gleich

$$(1) \quad \Delta = 2 \frac{F \cdot J_1 \cdot m}{a^3} \left(1 + \frac{k}{a^2}\right) \cos \varphi. ^1)$$

In dieser Formel bedeutet m das magnetische Moment der abgelenkten Nadel, k ist definiert durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{2} l^2 - \frac{9}{10} \cdot \frac{r_1^5 - r_0^5}{r_1^3 - r_0^3}$$

in der l die Länge, r_0 und r_1 den inneren und äusseren Radius der Spule bezeichnen.

Bewirkt nun die Spule mit Eisencylinder beim Strome J dieselbe Ablenkung φ und somit dasselbe Drehungsmoment, dann ist andererseits

$$(2) \quad \Delta = 2 \frac{F \cdot J \cdot m}{a^3} \left(1 + \frac{k}{a^2}\right) \cos \varphi + 2 \frac{M \cdot m}{a^3} \left(1 + \frac{\eta}{a^2}\right) \cos \varphi.$$

1) F Kohlrausch, Wied. Ann. 18. p. 517—519. 1883.

Der Factor η ist von der Vertheilung des Magnetismus in dem Eisencylinder und der Nadel abhängig. Falls es erlaubt ist, den Magnetismus als in den Polen concentrirt anzunehmen, ist

$$\eta = \frac{1}{2} \mathfrak{L}^2 - \frac{3}{4} \mathfrak{L},$$

wenn \mathfrak{L} den Polabstand des ablenkenden Magneten, \mathfrak{L} denjenigen der Nadel bedeutet.¹⁾

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt

$$2 \frac{F \cdot J_1 m}{a^3} \left(1 + \frac{k}{a^2}\right) \cos \varphi = 2 \frac{F \cdot J \cdot m}{a^3} \left(1 + \frac{k}{a^2}\right) \cos \varphi \\ + 2 \frac{M m}{a^3} \left(1 + \frac{\eta}{a^2}\right) \cos \varphi.$$

Somit ist

$$(3) \quad M = F(J_1 - J) \frac{1 + \frac{k}{a^2}}{1 + \frac{\eta}{a^2}}.$$

Das Gleichsetzen der Ausdrücke 1 und 2 wird nur dann statthaft sein, wenn für beide dieselbe Intensität des Erdmagnetismus incl. der Localwirkung von Eisenmassen der Umgebung, deren Magnetismus durch die Spule nicht beeinflusst wird, angenommen werden kann. Eigentlich müsste somit für jede Beobachtungsreihe mit Eisenkörper eine von der Art, wie sie in Tabelle I mitgetheilt ist, ermittelt sein. Das ist nun nicht der Fall. Vielmehr liegen für jede Beobachtungsreihe zwei Beobachtungen mit Spule ohne Eisen für die Abstände $a_1 = 69,45$ cm und $a_2 = 101,25$ cm vor.

Diese passen nicht ganz genau in Tabelle I, bez. in die Curven der Fig. 13. Es hängt das offenbar damit zusammen, dass die Zahlen der Tabelle I zu anderer Zeit als die für jede Beobachtungsreihe ermittelten erhalten wurden.

Wie diesen Abweichungen Rechnung getragen ist, wird am einfachsten folgendes Zahlenbeispiel zeigen.

Am 25. August 1892 ergab sich z. B. bei Wirkung der Spule allein und einem Strome $i = 10,181$ Amp. folgendes:

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, p. 284.

$$\begin{array}{l|l} a_1 = 69,45 \text{ cm} & \psi_1 = 60,930^\circ \\ a_2 = 101,25 \text{ cm} & \psi_2 = 27,102^\circ \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} i_0 = 10,407 \\ i_0 = 10,496 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \frac{i}{i_0} = 0,9783 \\ \frac{i}{i_0} = 0,9700. \end{array}$$

Die beiden Werthe für i_0 bezeichnen die Stromstärke, die aus Tabelle I für $\text{tg } \psi_1$ und $\text{tg } \psi_2$ interpolirt ist. Beide Werthe sind, wie auch die Quotienten i/i_0 zeigen, grösser als das beobachtete i , der erste um 2,2 Proc., der zweite um 3 Proc. Will man demnach für eine Berechnung des magnetischen Momentes, für welches Beobachtungen am 25. August angestellt wurden, das J_1 der Formel (3) bestimmen, z. B. für die bei $J = 5,229$ Amp. beobachteten Winkel (Hohlcyylinder Nr. 1)

$$\varphi_1 = 49,987^\circ \quad (a_1)$$

$$\varphi_2 = 18,077^\circ \quad (a_2)$$

so sind zunächst aus Tabelle I zu interpoliren die Stromstärken

$$J_1^0 = 7,022 \text{ für } \varphi_1$$

$$J_2^0 = 7,117 \text{ für } \varphi_2.$$

Aus diesen findet man für die Formel (3)

$$J_1 = \frac{i}{i_0} \cdot J_1^0 = 0,9783 \cdot 7,022 = 6,869$$

und für den zweiten Abstand entsprechend

$$J_2 = \frac{i}{i_0} \cdot J_2^0 = 0,9700 \cdot 7,117 = 6,903.$$

Der Umstand, dass die beiden Werthe für i_0 verschieden ausfallen ¹⁾; scheint darauf hinzudeuten, dass die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen für den 25. August 1892 beispielsweise und den Tag, an welchem die Zahlen der Tabelle I erhalten wurden (23. December 1892), vielleicht nicht allein auf die Aenderung der Intensität des Erdmagnetismus incl. derjenigen der Localwirkungen der Umgebung zu schieben ist.

Die erhaltenen Werthe des magnetischen Momentes dürfen aber wohl dennoch Anspruch auf eine mittlere Genauigkeit erheben. Es folgt das einmal aus dem Umstande, dass für eine Anzahl von Stromstärken (wenn auch nicht für alle) zwei

1) Dieses war bei jeder Beobachtungsreihe der Fall.

von einander unabhängige Werthe des magnetischen Momentes berechnet werden konnten, die sich somit gegenseitig controliren. Ferner gestatten Versuche mit der bereits früher (vgl. p. 718) genannten Sinus-Tangenten-Busssole eine Kritik auf wesentlich anderem Wege.

Es wurden nämlich unter Benutzung derselben für zwei von den drei Abständen $a_1 = 69,45$ cm, $a_2 = 101,25$ cm, $a = 131,85$ cm, also denselben, wie bei den Hauptbeobachtungen, die Ablenkungen mit und ohne Eisenkörper beobachtet. Die Berechnung erfolgte hier nach der Formel

$$M = \frac{F'}{1 + \frac{\eta}{a^2}} \left[\frac{\operatorname{tg} \varphi}{\operatorname{tg} \psi_x} \cdot i \left(1 + \frac{k}{a_x^2} \right) - J \left(1 + \frac{k}{a^2} \right) \right],$$

die direct aus dem für die Hauptbeobachtungen nicht anwendbaren Tangentengesetz hervorgeht. Es bezeichnen in der Formel i und J die Stromstärken in Dekampère, wie sie in der Spule ohne und mit Eisenkörper vorhanden sind, ψ_x und φ bedeuten die entsprechenden Ablenkungswinkel bei Benutzung der Abstände a_x und a . Die Wirkung der Spule allein wurde für die Abstände a_1 und a_2 bestimmt. Die magnetischen Momente sind demnach zum Theil für $a_x = a$ berechnet, unter welcher Voraussetzung die Formel noch etwas vereinfacht wird. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werthe von M (jedes als Mittel aus zwei Zahlen) angeführt. In der ersten Columne ist die Stärke J des magnetisirenden Stromes angegeben, die zweite enthält die mittels der Sinus-Tangenten-Busssole erhaltenen Werthe des magnetischen Momentes. Die Werthe M der dritten Columne sind durch geeignete Interpolation aus den weiter unten mitgetheilten Tabellen IV und V abgeleitet.

	J	M (cm ^{5/2} g ^{1/2} sec ⁻¹)	
Vollcylinder Nr. 9	5,845	18241	18859
	19,523	47817	49169
Hohlcylinder Nr. 1	5,817	10304	10348
	19,623	12988	12887

Die Abweichungen erreichen allerdings bei dem Vollcylinder Nr. 9 den Betrag von 4,5 Proc., halten sich aber bei

dem Eisenrohr Nr. 1 unter 0,4 Proc. Berücksichtigt man die geringere Genauigkeit bei den Beobachtungen mittels der Sinus-Tangenten-Busssole, ferner den Umstand, dass in der Formel für beide M die Differenz gemessener Grössen enthalten ist, so dürfte hiernach kein Grund für einen ernstlichen Einwand gegen die Zuverlässigkeit der aus den eigentlichen Beobachtungen abgeleiteten Zahlen vorhanden sein.

Die Ergebnisse der Hauptbeobachtungen sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt. In der ersten Columne ist angegeben die Nummer des betreffenden Cylinders, sowie die Wanddicke D der Hohlcylinder. Die zweite Verticalreihe enthält die Stromstärke J in Ampère, die dritte und vierte die Ablenkungswinkel. Es bedeutet φ_1 den Winkel für den Abstand $a_1 = 69,45$ cm, φ_2 denjenigen für $a_2 = 101,25$ cm. In der fünften, sechsten und siebenten Columne sind Stromstärke i und Ablenkungswinkel ψ_1 und ψ_2 für a_1 und a_2 bei Wirkung der Spule ohne Eisenkörper angegeben. Die Zahlenreihen unter J , φ_1 und φ_2 , die bestimmten Werthen von i , ψ_1 und ψ_2 entsprechen, sind von einander durch einfache Horizontalstriche getrennt. Die für die einzelnen Eisenkörper geltenden Zahlenreihen sind durch Doppelstriche geschieden.

Tabelle II.

2.	2. J	3. φ_1	4. φ_2	5. i	6. ψ_1	7. ψ_2
Volleycylinder Nr. 3.	5,906	52,872°	19,577°	9,874	60,075°	26,155°
	10,052	—	36,435°	—	—	—
	15,367	—	50,016°	—	—	—
Volloylinder Nr. 9	1,220	19,415°	—	8,268	55,165°	21,440°
	5,267	52,125°	19,586°	9,786	59,747°	25,846°
	7,404	61,175°	27,527°	—	—	—
	10,140	—	36,486°	—	—	—
	12,710	—	43,956°	8,679	56,575°	22,855°
	14,877	—	48,890°	—	—	—
Volleycylinder Nr. 15	17,157	—	58,216°	—	—	—
	5,266	52,140°	19,532°	8,311	55,365°	21,827°
	10,296	—	37,067°	—	—	—
	15,129	—	49,446°	—	—	—

1.	2. J	3. φ_1	4. φ_2	5. i	6. ψ_1	7. ψ_2
Hohlcylinder Nr. 4 $D = 4,024$ mm	5,191 9,758 15,806	51,887° 66,955° —	18,840° 35,075° 49,655°	9,500 — —	59,195° — —	25,185° — —
Hohlcylinder Nr. 2 $D = 2,868$ mm	5,155 10,012 15,766 19,838	51,165° — — —	18,752° 35,787° 49,774° 54,820°	10,867 — — —	61,007° — — —	27,162° — — —
Hohlcylinder Nr. 18 $D = 2,104$ mm	5,158 10,161 12,405 15,481 19,772	51,072° — — — —	18,742° 35,970° 41,597° 47,830° 53,981°	8,784 — — — 8,790	56,800° — — — 56,940°	22,978° — — — 23,228°
Hohlcylinder Nr. 12 $D = 1,586$ mm	5,198 10,028 12,350 19,196	51,205° 66,577° — —	18,801° 36,696° 40,146° 52,142°	9,946 — 10,298 —	60,167° — 61,010° —	26,439° — 27,099° —
Hohlcylinder Nr. 6 $D = 1,046$ mm	7,779 9,872 15,085 19,016	60,237° 64,880° — —	26,770° 32,420° 43,821° 50,157°	9,767 — 9,856 9,425	59,665° — 59,420° 59,110°	25,996° — 25,602° 25,030°
Hohlcylinder Nr. 1 $D = 0,802$ mm	1,214 2,604 5,229 10,219 14,909	13,065° 29,362° 49,987° 64,764° —	— — 18,077° 32,050° 42,882°	8,263 10,181 — 10,006 —	55,165° 60,930° — 60,810° —	21,440° 27,102° — 26,415° —

In der vorstehenden Tabelle sind nicht immer zwei Werthe für die Ablenkungen φ_1 und φ_2 verzeichnet. Es sind nämlich beobachtete Winkel kleiner als 11° in der späteren Berechnung wegen des Einflusses der Beobachtungsfehler nicht mit verworthen und daher auch nicht angegeben. Ferner sind beobachtete Winkel $\varphi_1 > 67^\circ$ ebenfalls nicht mit angeführt, da bei Verwendung derselben eine zu weit über die Grenzen der Tabelle I gehende Extrapolation (vgl. w. u.) erforderlich gewesen wäre. Endlich sind bei Beobachtung für a_2 und a_3 die Ablenkungen φ_3 entsprechend dem Abstände $a_3 = 131,85$ cm nicht mitgetheilt, sondern nur die dem betreffenden Strome

entsprechenden Werthe von φ_3 . Die φ_3 sind in der Rechnung nicht verwerthet. Denn die Wirkung der Spule allein (Columnne 5, 6, 7) ist für jede Beobachtungsreihe zufolge des ursprünglichen Beobachtungsplanes nur für a_1 und a_2 ermittelt. Es fehlen daher die Zahlen, um direct die Factoren i/i_0 (vgl. p. 722) zu berechnen. Andererseits ist es im Interesse der Genauigkeit der Rechnung erwünscht, wenn, wie das in der Formel 3 der Fall ist, das Verhältniss der dritten Potenzen der Abstände herausfällt.

Die Bestimmung der Dimensionen der Eisenkörper geschah in folgender Weise. Die Länge wurde an zwei etwa diametral gegenüberliegenden Stellen mittels eines guten mit einem Normalmaasse verglichenen Holzmaassstabes (in ganze Millimeter getheilt) unter Zuhülfenahme einer Lupe gemessen. Den äusseren Durchmesser bestimmte man mittels eines Millimetermaasses mit Mikrometerschraube, deren Trommeltheile 0,01 mm entsprechen. Das Gewicht jedes Eisenkörpers wurde durch Doppelwägung mit der erforderlichen Rücksicht auf etwaige Fehler der zu Hülfe genommenen grösseren Gewichte, die nach langjährigem Gebrauch einer Controlle bedurften, ermittelt. Die folgende Tabelle III enthält die Resultate dieser Messungen.

Tabelle III.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
	<i>L</i>	<i>d</i>	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>G</i> ₀
	cm	cm	mm	g	g
Vollcylinder Nr. 3	10,975	3,3097	—	726,6049	726,6151
Nr. 9	10,962	3,3088	—	723,0948	723,1049
Nr. 15	10,962	3,3080	—	716,6480	716,6580
Hohlcylinder Nr. 4	10,972	3,3091	4,024	308,7742	308,7785
Nr. 2	10,972	3,3089	2,868	228,8038	228,8070
Nr. 18	10,975	3,3133	2,104	172,4312	172,4336
Nr. 12	10,970	3,3142	1,586	132,0830	132,0848
Nr. 6	10,965	3,3068	1,046	88,3728	88,3740
Nr. 1	10,980	3,3138	0,802	68,5021	68,5031

In Columnne 1 ist die Nummer, in 2 die Länge *L* (cm), in 3 der äussere Durchmesser *d* (cm), in 5 das durch die Wägung gefundene Gewicht *G* (g) angegeben. Von den drei Vollcylindern Nr. 3, 9 und 15 weichen 3 und 15 bezüglich der Masse in maximo um 10 g, d. i. um mehr als 1 Proc.

von einander ab. Dem würde ein Unterschied in Volumen von etwa 1,3 ccm Eisen entsprechen, der offenbar auf innere Hohlräume, wahrscheinlich nicht in der Nähe der Oberfläche gelegen, zurückzuführen ist. In magnetischer Beziehung verhalten sich, wie weiter unten gezeigt wird, die drei Vollcylinder wesentlich gleich.

Berechnet man aus dem Gewichte G und dem Volumen unter Berücksichtigung des Luftauftriebes bei der Wägung das spezifische Gewicht s für die drei Vollcylinder, so findet man für

$$\begin{aligned} \text{Nr. 8 } s &= 7,6964 \\ \text{„ 9 } s &= 7,6788 \\ \text{„ 15 } s &= 7,6068 \\ \text{also im Mittel } s &= 7,6587. \end{aligned}$$

Für den inneren Durchmesser der Hohlcylinder gilt die Gleichung

$$d_0 = \sqrt{d^2 - G \frac{1 - \frac{\lambda}{\delta}}{\frac{\pi}{4} L(s - \lambda)}}.$$

In derselben bezeichnet $\lambda = 0,0012$ das mittlere spezifische Gewicht der Luft, δ dasjenige der Gewichtsstärke, $s = 7,6587$ das der Eisenkörper.

In Tab. III ist in Columne 4 die Wanddicke $D = d - d_0$ in Millimetern, endlich in 6 das Gewicht G_0 im luftleeren Raume angegeben.

Die Windungsfläche F der Magnetisirungsspule kann zunächst berechnet werden nach der Formel

$$F = \frac{m \cdot n \cdot \pi}{8} \cdot \frac{r_1^2 - r_0^2}{r_1 - r_0} \cdot 1)$$

In derselben bedeutet m die Anzahl der Windungslagen, n diejenige der Windungen für eine Lage, r_1 den äusseren, r_0 den inneren Durchmesser der Bewickelung.

Durch umgelegte Papierstreifen fand man in der auf p. 708 u. 709 genannten Weise als Mittel aus sechs Messungen $r_1 = 8,006$ cm. Unter Benutzung eines Tastermaasses wurde bei Berücksichtigung der Dicke des Messingbleches, auf welches die innerste Windungslage aufgewickelt war, $r_0 = 4,329$ cm

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 18. p. 517. 1888.

gefunden. Für die gesammte Windungszahl $m \cdot n$ ist die Zahl 500 eingesetzt.¹⁾ Hiernach berechnet sich $F = 61520$ qcm.

Zur Ermittlung der Windungsfläche bietet sich noch eine andere Methode dar, um deren Ausbildung sich F. Kohlrausch ein wesentliches Verdienst erworben hat.²⁾ Dieses zweite Verfahren besteht in der galvanischen Vergleichung mit der bekannten Fläche einer anderen, die als Normalspule bezeichnet werden mag.

Von letzterer ist bereits auf p. 709 die Rede gewesen. Die Durchmesser der Windungen waren für jede Windungslage in der bereits genannten Weise ermittelt. Aus den Messungen berechnet sich die Windungsfläche $F_n = 11943$ qcm.

Es möge nun die Magnetisirungsspule im Abstände a von der Nadel eine Ablenkung φ derselben bei einem Strome i bewirken, während die Normalspule bei gleichem Abstände dieselbe Ablenkung beim Strome i_n hervorruft. Dann ist, wenn m das magnetische Moment der Nadel, k_n die k entsprechende Constante für die Normalspule bedeutet, in der ersten Hauptlage

$$\frac{2 F \cdot i \cdot m}{a^3} \left(1 + \frac{k}{a^3} \right) \cos \varphi = \frac{2 F_n \cdot i_n \cdot m}{a^3} \left(1 + \frac{k_n}{a^3} \right) \cos \varphi,$$

somit

$$F = \frac{i_n}{i} \cdot \frac{1 + \frac{k_n}{a^3}}{1 + \frac{k}{a^3}} \cdot F_n.$$

Aus den p. 709 gemachten Zahlenangaben berechnet sich für die Normalspule $k_n = 97,338$ (cm³). Für k ergibt sich aus der gemessenen Länge $l = 19,40$ cm und den Radien r_0 und r_1 (vgl. p. 727) der Magnetisirungsspule der Werth 122,83 (cm³).

Im Abstände $a_1 = 69,45$ cm bewirkte die Magnetisirungsspule beim Strome $i = 8,810$ Amp. eine Nadelablenkung $\psi_1 = 57,055^\circ$. In gleichem Abstände erhielt man beim Strome $i_n = 9,065$ Amp. durch die Normalspule die Ablenkung $\psi_1 = 14,580^\circ$. Letztere Ablenkung würde die Magnetisirungsspule bei einem Strome

1) Vgl. p. 709.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 18. p. 511. 1883.

$i = 1,785$ erzeugen.¹⁾ Durch Einsetzen dieses Werthes findet man

$$F = 60\,377 \text{ qcm.}$$

Eine zu anderer Zeit bei demselben Abstände vorgenommene Vergleichung ergab für die Magnetisirungspule bei 8,371 Amp. $\psi_1 = 56,045^\circ$, für die Normalspule $\psi_1 = 15,567^\circ$ bei $i_n = 9,822$ Amp. Berücksichtigt man, dass letztere Ablenkung ein Strom $i = 1,876$ Amp., in der Magnetisirungsspule fließend, erzeugen würde, so berechnet man

$$F = 62\,211 \text{ qcm.}$$

Wenn auch die Uebereinstimmung der drei Zahlen für F manches zu wünschen übrig lässt, so dürfte immerhin das arithmetische Mittel aus den drei Zahlen denjenigen Werth darstellen, der sich aus dem Beobachtungsmaterial als dem exacten Werthe wahrscheinlich am nächsten kommend berechnen lässt. Es ist daher das Mittel

$$F = 61\,363 \text{ qcm}$$

zur Berechnung der magnetischen Momente, sowie der magnetisirenden Kräfte in absolutem Maasse verwendet.

In Tabelle IV (p. 732) sind die magnetischen Momente in ($\text{cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$) Einheiten mitgetheilt. Columnne 1 enthält die den Eisenkörper charakterisirenden Daten (Nummer und Wandstärke), Columnne 2 die Stromstärke in Ampère. In der dritten Verticalreihe ist die magnetisirende Kraft gleich 500 J in Ampèrewindungen, in der vierten die magnetisirende Kraft in ($\text{cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$) Einheiten angegeben. Die Berechnung erfolgte mittels der Formel für die Intensität eines durch eine lange Spule in der Nähe der Spulenmitte erzeugten Magnetfeldes. Dieselbe ist in der Form

$$F_a = \frac{4\pi n}{b} \left\{ 1 - \frac{1}{b^2} \left(2r^2 + \frac{h^2}{6} \right) + \frac{1}{b^4} [6r^4 - 3r^2(8a^2 + 4\rho^2 + h^2) - \rho^2 h^2] \right\}$$

1) Es ist $i = 1,785$ durch Interpolation unter Benutzung der Tabelle I, wie auf p. 722 beschrieben, gefunden. Jedoch wurde hier, da bei kleinem i merkliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen i und $\text{tg } \psi$ eintreten, eine quadratische Interpolationsformel benutzt.

dem Hilfsbuche von Heydweiller¹⁾ entnommen. Nach den Entwicklungen des letzteren²⁾ folgt die Formel aus einem von Maxwell³⁾ gegebenen Ausdruck für das Potential einer Spule, wie mir von Hrn. Heydweiller gelegentlich mitgetheilt wurde.

In der oben stehenden Formel sind die Bezeichnungen des Hilfsbuches benutzt. Es bedeutet F_a die Intensität des Magnetfeldes in absoluten Einheiten für den Strom Eins, also hier für 1 Dekampère, n die Windungszahl = 500, b die Spulenlänge = 19,40 cm, h = 3,677 cm die Differenz zwischen innerem und äusserem Radius, r den mittleren Windungsradius. Ferner bezeichnen a und ρ die Coordinaten des Punktes, für den F_a berechnet werden soll, derart, dass a den Abstand desselben von der Mitte der Spule parallel der Spulenaxe gemessen darstellt, während ρ den senkrechten Abstand des Punktes von der Spulenaxe bezeichnet. Der mittlere Windungsradius ist aus der Gleichung

$$r^2 = \frac{\text{Windungsfläche}}{n \cdot \pi} = \frac{61963}{500 \cdot \pi}$$

zu $r = 6,250$ cm berechnet.

Für den Mittelpunkt der Spule ($a = 0$, $\rho = 0$) erhält man $F_a = 272,02$. Für $a = 0$ und $\rho = 1,655$ cm ergibt sich $F_a = 268,99$. Letztere Zahl entspricht der Mitte der *Oberfläche* der Eisenkörper. Dieselbe dürfte im vorliegenden Falle wohl mit grösserem Rechte als 272,02 als magnetisirende Kraft bei 1 Dekampère aufzufassen sein. Denn es sind, wie bereits v. Feilitzsch fand und wie das auch die Versuche des Verfassers zeigen, offenbar die äusseren Theile der Eisencylinder, welche vorwiegend magnetisirt werden. Aus diesem Grunde sind die in Columne 4 mitgetheilten Zahlen für die magnetisirende Kraft mittels des Ausdruckes $268,99 \cdot J/10$ berechnet.

In den Reihen 5 und 6 sind die berechneten Werthe des magnetischen Momentes enthalten. Die Zahlen unter M_1 (Col. 5) sind aus Beobachtungen für den Abstand $a_1 = 69,45$ cm, die unter M_2 (Columne 6) aus solchen für $a_2 = 101,25$ cm ab-

1) Heydweiller, Hilfsbuch für die Ausführung electrischer Messungen. p. 45.

2) Heydweiller, Wied. Ann. 41. p. 876. 1890.

3) Maxwell, Electr. and Magn. 2. § 676. 1881.

geleitet. Die Berechnung geschah mittels des Ausdruckes (vgl. Formel 3 p. 721)

$$M = F(J_1 - J) \frac{1 + \frac{k}{a^2}}{1 + \frac{\eta}{a^2}},$$

in welchem für a der Werth für den betreffenden Abstand einzusetzen ist. Es sind dabei die Zahlen für J und J_1 in Dekampère auszudrücken.

Bei Beobachtung aus zwei Abständen würde man principiell den Factor η eliminiren können. Da derselbe an sich aber klein gegen a^2 ist, so erscheint eine directe, wenn auch genäherte Berechnung aus den Polabständen als sicherer.

Dieselbe erfolgte mittels der Formel

$$\eta = \frac{1}{2} \Omega^2 - \frac{3}{4} I^2,$$

in der Ω und I die Polabstände für Versuchscylinder und Nadel bedeuten. Die Länge beträgt für die Versuchscylinder 10,970 cm, für die Nadel 3,56 cm. Dementsprechend ist gesetzt

$$\Omega = \frac{5}{8} \cdot 10,970 = 8,934 \text{ cm},$$

$$I = \frac{5}{8} \cdot 3,56 = 2,97 \text{ cm}.$$

Hieraus findet sich

$$1 + \frac{\eta}{a_1^2} = 1,0069,$$

$$1 + \frac{\eta}{a_2^2} = 1,0032.$$

Die letzte Columnne 7 enthält die aus M_1 und M_2 abgeleiteten Mittelzahlen M , wobei das Gewicht (im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung) thunlichst berücksichtigt wurde. Manche der Zahlen in Columnne 5 und 6 sind aus Tabelle I durch Extrapolation erhalten. Jedoch ist diese über die höchsten Zahlen der Tabelle I hinaus nur bis zu einem Betrage gleich dem halben letzten Interpolationsintervall ausgedehnt. Den so ermittelten Zahlen ist das Gewicht $\frac{1}{2}$ beigelegt, was durch Beifügung von $[\frac{1}{2}]$ neben der betreffenden Zahl in Reihe 5 und 6 erkenntlich gemacht ist. Der fünften Ziffer in den Zahlen für die M kann keinerlei Bedeutung beigelegt werden. Dieselbe ist nur angeführt, um die Werthe in ganzen Einheiten darzustellen.

Tabelle IV.

1.	2.	Magnetisierende Kraft in		5.	6.	7.
		3. Amp.- Windgn. 500 J	4. absoluten ($\text{cm}^{-1/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-1}$) Einheiten			
	J			M_1	M_2	M
Volleylinder Nr. 8	5,806	2658	142,7	13515	13364	13439
	10,052	5026	270,4	—	25359	25359
	15,867	7688	418,8	—	38351	38351
Volleylinder Nr. 9	1,220	610	32,8	2663	—	2663
	5,267	2638	141,7	13592	13759	13675
	7,404	3702	199,1	18676	18683	18679
	10,140	5070	272,7	—	25211	25211
	12,710	6355	341,9	—	31708	31703
	14,877	7438	400,2	—	37224	37224
	17,157	8578	461,5	—	43086($\frac{1}{2}$)	43086
Volleylinder Nr. 15	5,266	2638	141,6	13666	13704	13685
	10,296	5148	276,9	—	26052	26052
	15,129	7564	407,0	—	37887	37887
Hohleylinder Nr. 4 $D = 4,024 \text{ mm}$	5,191	2595	139,6	12510	12398	12454
	9,758	4877	262,8	23119($\frac{1}{2}$)	23214	23182
	15,806	7658	411,7	—	36970	36970
Hohleylinder Nr. 2 $D = 2,868 \text{ mm}$	5,155	2578	138,7	13126	12985	13054
	10,012	5006	269,3	—	24696	24696
	15,766	7883	424,1	—	36308	36308
	19,338	9669	520,2	—	38975	38975
Hohleylinder Nr. 18 $D = 2,104 \text{ mm}$	5,158	2579	138,7	12697	12619	12658
	10,161	5080	273,8	—	28663	28663
	12,405	6202	333,7	—	25996	25996
	15,481	7740	416,4	—	28936	28936
	19,772	9886	531,8	—	29939($\frac{1}{2}$)	29939
Hohleylinder Nr. 12 $D = 1,586 \text{ mm}$	5,198	2599	139,8	12579	12183	12360
	10,028	5014	269,7	20304($\frac{1}{2}$)	20296	20299
	12,350	6175	332,2	—	22333	22333
	19,196	9598	516,3	—	25378	25378
Hohleylinder Nr. 6 $D = 1,046 \text{ mm}$	7,779	3890	209,2	13930	14236	14073
	9,872	4936	265,5	15068($\frac{1}{2}$)	15202	15157
	15,085	7542	405,8	—	15870	15870
	19,016	9508	511,5	—	15920	15920
Hohleylinder Nr. 1 $D = 0,802 \text{ mm}$	1,214	607	32,7	2432	—	2432
	2,604	1302	70,0	6034	—	6034
	5,229	2615	140,6	10242	10356	10299
	10,219	5109	274,9	12230($\frac{1}{2}$)	12540	12437
	14,909	7454	401,0	—	12887	12887

4. Schlussfolgerungen aus den Beobachtungsergebnissen.

Stellt man die Abhängigkeit zwischen M und J graphisch dar, so erhält man die Curven der Fig. 13. Diejenige für den Hohlcyylinder Nr. 4 ist nicht mit eingetragen, da sich hier Abweichungen zeigen, von denen später noch die Rede sein wird.

Ein Blick auf die Zeichnung lässt zunächst erkennen, dass die den drei Volleylindern entsprechende Curve merklich eine gerade Linie ist.¹⁾ Die übrigen Curven zeigen den bekannten Verlauf, bei dem der anfängliche Theil nahezu geradlinig erscheint, während bei grösserer Stromstärke eine verzögerte Zunahme des magnetischen Momentes eintritt, die auf die Annäherung an ein Maximum hindeutet. Ordnet man die Curven nach absteigender Grösse des magnetischen Momentes und fasst zunächst Werthe ins Auge entsprechend irgend einer bestimmten Stromstärke grösser als 10 Amp., so erhält man die Reihenfolge

Volleylinder Nr. 3, 9 und 15	
Hohlcyylinder Nr. 2	$D = 2,868 \text{ mm}$
Nr. 18	2,104 "
Nr. 12	1,586 "
Nr. 6	1,046 "
Nr. 1	0,802 "

Ganz dieselbe Reihenfolge zeigen auch die Zahlen für die Wanddicke, wie aus den oben beigefügten Zahlen für D ohne weiteres hervorgeht.

Um aus den Beobachtungen Werthe zu interpoliren, die abgerundeten Zahlen für die Stromstärke entsprechen und daraus weitere Schlussfolgerungen namentlich in Bezug auf den anfänglichen Verlauf der Curven herzuleiten, wurden diese in genügend grossem Maassstabe sorgfältig auf Millimeterpapier aufgezeichnet. Um die Darstellung ohne irgend eine Voreingenommenheit auszuführen, wurde jede Curve in ein besonderes Coordinatennetz eingetragen.

Dabei zeigte sich, dass die drei Volleylinder Nr. 3, 9 und 15 sich magnetisch wesentlich gleich verhalten. Es geht das aus der folgenden Tabelle hervor. Dieselbe gibt in den

1) Ueber das gleichartige Verhalten der drei Volleylinder vgl. w. u.

ersten drei Columnen die J und M für die Volccylinder Nr. 3 und 15, wie sie bereits in Tabelle IV angeführt sind, in Columne 4 dagegen Werthe von M , die aus der Curve für den Volccylinder Nr. 9 den Stromstärken in der ersten Reihe entsprechend interpolirt sind.

J	M Nr. 3	M Nr. 15	M Nr. 9 interp.
5,266	—	18685	18670
5,306	18439	—	18770
10,052	25359	—	25007
10,296	—	26052	25588
15,129	—	37887	37861
15,367	88851	—	38487

Aus den Werthen von J und M für die drei Volccylinder (Tabelle IV), die angenähert gleichen Stromstärken (5, 10 und 15 Amp.) entsprechen, sind die Mittel genommen und mit den übrigen für den Volccylinder Nr. 9 gefundenen Werthen zu einer Beobachtungsreihe vereinigt, die dem mittleren Verhalten der drei Volccylinder entspricht. Aus einer sorgfältig ausgeführten graphischen Darstellung dieser Reihe sind die Zahlen für die abgerundeten Werthe der Stromstärke entnommen und unten in Tabelle V Columne 2 zusammengestellt. Ebenso sind aus den Curven für die Hohlcyylinder die entsprechenden Werthe der magnetischen Momente entnommen. Dieselben sind ebenfalls in Tabelle V angegeben.

Die Reihe für den Volccylinder und diejenigen für den dünnwandigen Hohlcyylinder (Nr. 1) beginnt mit der Zahl für 1 Amp. Die Curve konnte hier mit einiger Sicherheit in der Nähe des Nullpunktes verzeichnet werden, da für Nr. 9 und Nr. 1 Beobachtungen bei etwa 1,2 Amp. vorliegen. Die Zeichnung, sowie die derselben entnommene Zahlenreihe der Tabelle V lassen deutlich die in der Nähe des Nullpunktes vorhandene convexe Krümmung gegen die Abscissenaxe erkennen, wie bereits von G. Wiedemann¹⁾ und anderen gefunden ist.

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 106. p. 161. 1859; 117. p. 193. 1862.

Tabelle V.

M

J	Vollcyl. Nr. 3, 9 15	Hohlcyl. Nr. 4	Hohlcyl. Nr. 2	Hohlcyl. Nr. 18	Hohlcyl. Nr. 12	Hohlcyl. Nr. 6	Hohlcyl. Nr. 1
1	2156	—	—	—	—	—	2001
2	4603	—	—	—	—	—	4863
3	7860	—	—	—	—	—	7015
4	10207	9592	10167	9757	9332	9086	8971
5	12904	11998	12659	12279	11958	10928	10117
6	15821	14364	15071	14740	14120	12424	10828
7	17702	16727	17502	17197	16081	13499	11393
8	20149	19063	19874	19679	17632	14205	11833
9	22631	21425	22316	21825	19028	14775	12158
10	25128	23802	24672	23476	20274	15206	12399
11	27544	26298	27009	24617	21285	15496	12529
12	29961	28770	29275	25588	22095	15711	12644
13	32433	31263	31422	26544	22811	15811	12754
14	34964	33744	33888	27479	23421	15861	12849
15	37491	36240	35110	28420	23991	15876	12899
16	40083	—	36616	29255	24467	15891	—
17	42695	—	37766	29681	24877	15906	—
18	—	—	38602	29876	25183	15911	—
19	—	—	38967	29941	25363	15921	—

Die Zahlen in Tabelle IV für Nr. 9 und Nr. 1 beim schwächsten Strome 1,220 bez. 1,214 Amp., sowie diejenigen der Tabelle V zeigen, dass bereits bei etwa 1 Amp. der sehr dünnwandige Hohlcylinder Nr. 1 ($D = 0,802$ mm) ein *kleineres* magnetisches Moment als der Vollcylinder besitzt. Versuche mit Strömen bis zu ca. 0,25 Amp. hinunter ergeben qualitativ das Gleiche. Für die Wirkung der Spule mit Eisenkörper wurden folgende Zahlen für die Ablenkungswinkel φ_1 beim Abstände $a_1 = 69,45$ cm beobachtet.

J	C_1	
	Nr. 9	Nr. 1
0,279	2,673°	—
0,279	—	2,600°
0,562	5,717°	—
0,563	—	5,480°
0,837	—	8,480°
0,838	8,643°	—

Die erhaltenen Winkel sind bei ihrer Kleinheit zur Berechnung des magnetischen Momentes nicht geeignet. Wenn

auch die erhaltenen Zahlen wegen ihrer sehr geringen Unterschiede keine sicheren Anhaltspunkte gewähren, so erscheint doch bemerkenswerth, dass die Abweichungen überall in demselben Sinne auftreten derart, dass dem Vollcylinder der grössere Ablenkungswinkel entspricht.¹⁾ Es ist hiernach wahrscheinlich, dass bis zu verschwindend kleinen magnetisirenden Kräften der Vollcylinder ein grösseres magnetisches Moment besitzt, als das Eisenrohr Nr. 1.

Für die übrigen Hohlcyylinder Nr. 4, 2, 18, 12 und 6 sind die Resultate der graphischen Interpolation nur bis zu 4 Amp. abwärts mitgetheilt. Von da an wird die Interpolation unsicher wegen des fehlenden Beobachtungsmaterials, namentlich weil zwischen $J = 0$ und $J = 4$ jedenfalls ein Wendepunkt vorhanden ist.

Um diesem Umstande bei Verzeichnung der Curven möglichst frei von Willkür Rechnung zu tragen, ist für sämtliche Hohlcyylinder ausser Nr. 1 ein Punkt entsprechend $J = 1,217$, $M = 2546$ als Curvenpunkt angenommen. Die beiden Zahlen sind das Mittel aus den einander nahe liegenden Werthen

$$J = 1,220 \quad M = 2662 \text{ für Nr. 9,}$$

$$J = 1,214 \quad M = 2430 \text{ für Nr. 1.}$$

Die Interpolation bis zu 4 Amp. abwärts wird dadurch wohl zweifellos sicherer, als wenn die Curven ohne Benutzung jenes Zwischenpunktes bis zum Nullpunkte freihändig durchgezogen wären.

Ein Blick in Tabelle V zeigt, dass für alle Hohlcyylinder ausser Nr. 4 von 4 Amp. an die Reihenfolge der magnetischen Momente dieselbe ist, wie diejenige der Wanddicken.²⁾ Bei der Regelmässigkeit der Reihenfolge, welche die übrigen Eisenkörper aufweisen, ist zu vermuthen, dass bei Nr. 4 besondere

1) Eine Lagenänderung der Spule fand während der Versuche mit beiden Cylindern nicht statt.

2) Für sämtliche Cylinder liegen Beobachtungen in der Nähe von 5 Amp. vor. Jedoch ist das für Nr. 6 gefundene Resultat nicht mit benutzt, auch nicht in Tabelle IV mitgetheilt, da die beiden für M_1 und M_2 erhaltenen Zahlen um 4,4 Proc. von einander abweichen. Es muss da wohl ein Beobachtungsfehler vorgekommen sein. Dagegen liegt eine anscheinend zuverlässige Beobachtung für 7,779 Amp. vor.

Umstände, vielleicht Structurabweichungen, die das magnetische Verhalten beeinflussen, mitgewirkt haben. Es möge daher im Folgenden von den Resultaten für Nr. 4 ganz abgesehen werden, indem der Verfasser sich vorbehält, das Nichtpassenden von Nr. 4 in die Reihenfolge als eine vorläufig noch offene Frage bei einer späteren Gelegenheit näher zu untersuchen.

Höchst wahrscheinlich gilt die Uebereinstimmung in der Reihenfolge der magnetischen Momente und der Wandstärken bis zum Strome Null, was freilich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial mit Sicherheit nicht gefolgert werden kann. Ein genaues Zusammenfallen der Curven für einen Voll- und Hohlcyylinder im anfänglichen Verlaufe, wie es der Verfasser nach den Versuchen von v. Feilitzsch erwartete, findet für die untersuchten Eisenkörper bis 4. Amp., für Nr. 1 mit Wahrscheinlichkeit bis 0,3 Amp. abwärts nicht, vermuthlich überhaupt nicht bis zum Strome Null, statt. Ob bei einem äusserst schwachen Strome die Magnetisirung eines Vollcylinders bis zur axialen Faser hin erfolgt, mag dahingestellt bleiben. Den Versuchen nach scheint das der Fall zu sein. Um dieser Frage näher zu treten, würden Versuche mit Hohlcyindern von grösserer Wandstärke anzustellen sein, deren Ausführung vom Verfasser beabsichtigt wird.

Aus den Beobachtungen ergibt sich dagegen andererseits in Uebereinstimmung mit den Resultaten von v. Feilitzsch, dass in *merklicher* Weise bei schwachen magnetisirenden Kräften zunächst nur die äusseren Schichten magnetisirt werden. Denn in Fig. 13 fallen die Curven in ihrem anfänglichen Verlaufe nahezu zusammen, und erst bei stärkeren Strömen finden grössere Abweichungen statt.

Diese Thatsache ist für den Bau von electrischen Maschinen nicht ohne Bedeutung, Wenn es sich darum handelt, eine möglichst leichte Maschine herzustellen, dann wird es sich empfehlen, die Electromagnete hohl herzustellen, wie das bereits bei der Thomson-Houston-Maschine geschieht. Bei passender Wahl der Weite der Höhlung, die von der magnetisirenden Kraft bei normalem Betriebe abhängt, muss man merklich dasselbe Magnetfeld wie durch einen massiven Electromagnet erhalten.

Ferner möge darauf hingewiesen werden, dass der sogenannte magnetische Widerstand, eine bei der Berechnung electrischer Maschinen verwendete Grösse, bei geringem Sättigungsgrade dem Eisenquerschnitt auch nicht angenähert umgekehrt proportional sein kann, sobald man eiserne Hohlcyliner in den Kreis der Betrachtung hineinzieht.

Aus dem Beobachtungsmaterial ergibt sich eine Zahlenbeziehung, die möglicherweise auf ein Gesetz hindeutet. Es bezeichne ΔM eine bestimmte Differenz zwischen dem magnetischen Momente des Vollcyinders und dem eines Hohlcyinders für eine Stromstärke J_a . Ferner bedeute J_a^0 die Stromstärke, welche im Vollcyliner ein magnetisches Moment gleich ΔM erzeugt. Dieselbe kann offenbar auch aufgefasst werden als derjenige Werth der Stromstärke, welcher zwischen dem Vollcyliner und einem Hohlcyliner von der Wandstärke Null ¹⁾ die Differenz ΔM der magnetischen Momente hervorruft. Bezeichnet nun wie früher D die Wanddicke der Hohlcyliner in Millimetern, dann ist innerhalb gewisser Grenzen für ein bestimmtes ΔM der Quotient $D/(J_a - J_a^0)$ constant. Wie weit diese Beziehung gültig ist, geht aus der folgenden Tabelle VI hervor.

Tabelle VI.

	$\frac{D}{J_a - J_a^0}$				
	$\Delta M = 5000$	4000	3000	2000	1000
	$J_a^0 = 2,145$	1,755	1,346	0,929	0,464
Nr. 2	0,192	0,196	0,206	0,211	0,229
Nr. 18	0,205	0,210	0,217	0,225	0,240
Nr. 12	0,200	0,210	0,223	0,245	0,334
Nr. 6	0,197	0,205	0,221	0,255	0,310
Nr. 1	0,194	0,208	0,211	0,225	0,245

Ueber jeder Zahlenreihe ist der für ΔM angenommene, sowie der für J_a^0 interpolirte Werth angegeben. Neben der Bezeichnung für den Hohlcyliner sind in ohne weiteres er-

1) Die Curve für letztere würde mit der Abscissenaxe (Fig. 5) zusammenfallen.

sichtlicher Weise die Werthe von $D/(J_a - J_a^0)$ angeführt. Man erkennt beim Verfolgen der Verticalreihen, dass der Quotient $D/J_a - J_a^0$ in der That merklich constant ist für je eine der Differenzen $\Delta M = 5000, 4000$ und 3000 . Bei $\Delta M = 2000$ treten grössere Abweichungen ein. Dieselben sind bei $\Delta M = 1000$ von einem derartigen Betrage, dass hier von einer Constanz nicht mehr die Rede sein kann.

Da die Wanddicken wegen ihrer Kleinheit gegen den äusseren Halbmesser der Hohlcyylinder angenähert den Massen G_0 der letzteren proportional sind, so ist innerhalb der oben genannten Grenzen auch der Quotient $G_0/(J_a - J_a^0)$ merklich constant. Jedoch sind, wie die Rechnung zeigt, die Abweichungen zwischen den einzelnen Werthen hier etwas grösser, als zwischen denjenigen für $D/(J_a - J_a^0)$.

Die Beziehung, der zufolge $D/(J_a - J_a^0)$ für ein bestimmtes ΔM als constant erscheint, kann auch in einer anderen Form dargestellt werden, auf welche freundlichst Hr. Wiener den Verfasser hingewiesen hat. Da für den Vollcyylinder nahezu das magnetische Moment der Stromstärke proportional ist, so hat man

$$\Delta M = c \cdot J_a^0,$$

wenn c eine Constante bedeutet. Auch ohne Bezugnahme auf den Vollcyylinder kann man mit wesentlich gleicher Genauigkeit in obiger Gleichung unter c den Differentialquotienten dM/dJ für den anfänglichen Verlauf der Curven (Fig. 13) verstehen. Bezeichnet ferner M_v und M_h das magnetische Moment für Voll- und Hohlcyylinder beim Strome J_a oder für die Differenz ΔM , dann ist

$$M_v = c \cdot J_a$$

$$M_h = M_v - \Delta M = c(J_a - J_a^0).$$

Setzt man nun

$$\frac{D}{J_a - J_a^0} = K,$$

also

$$J_a - J_a^0 = \frac{D}{K},$$

so folgt

$$M_h = \frac{c}{K} \cdot D.$$

Demnach wäre für ein bestimmtes K , d. h. ein bestimmtes ΔM , das magnetische Moment eines Hohlcyinders der Wanddicke, bez. bei dünnwandigen Cylindern, merklich der Masse proportional. Der Satz würde in allgemeinerer Form denjenigen in sich enthalten, nach welchem das Maximum des magnetischen Momentes der Masse proportional ist.

Aus den Zahlen der Tabelle IV und V, sowie aus den Curven in Fig. 13 geht hervor, dass für den Hohlcyylinder Nr. 6 bereits bei 15 Amp. merklich das Maximum des magnetischen Momentes erreicht ist. Hiernach muss um so mehr für den dünnstwandigen Hohlcyylinder Nr. 1 bei 15 Amp. das Maximum erreicht sein. Bestimmt man hieraus das Maximum des magnetischen Momentes für 1 g Eisen, indem man bei Nr. 1 und Nr. 6 die beiden grössten beobachteten Werthe benutzt, so erhält man für

$$\begin{aligned}\text{Nr. 1 } \frac{M(\text{max})}{G_0} &= 188,1 \\ \text{Nr. 6 } &= 180,1.\end{aligned}$$

Bei Nr. 12 und 18 ist aus dem Verlaufe der Curven ebenfalls mit Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass die grössten der mitgetheilten Werthe dem Maximum sehr nahe sind. In der That erhält man hier für das Gramm Eisen bei

$$\begin{aligned}\text{Nr. 12 } \frac{M(\text{max})}{G_0} &= 192,1 \\ \text{Nr. 18 } &= 173,6.\end{aligned}$$

Auch der Hohlcyylinder Nr. 2 ist offenbar beim grössten Werthe $J = 19,338$ Amp. nicht weit vom Maximum entfernt. Denn die Rechnung führt hier auf die Zahl 170,3.

Als Mittel aus diesen Zahlen, abgesehen von der für Nr. 2, erhält man

$$\frac{M(\text{max})}{G_0} = 183,5.$$

Der Werth ist von derselben Grössenordnung wie derjenige anderer Beobachter. Es ist nach den Beobachtungen und Rechnungen von

W. Weber ¹⁾	$\frac{M(\max)}{G_0} = 180,8$
Stefan ²⁾	= 181,8
v. Waltenhofen ³⁾	= 212,5
Riecke ⁴⁾	= 184,4
Fromme ⁵⁾	= 220,0.

Mit den Zahlen von W. Weber, Stefan und Riecke ist der aus den Versuchen des Verfassers abgeleitete in bester Uebereinstimmung.

Aachen, September 1893.

1) W. Weber, *Electrodynamische Maassbestimmungen*. 3. p. 570.

2) Stefan, *Wiener Ber.* (2) 69. p. 205. Stefan findet 1400 für 1 ccm.

3) v. Waltenhofen, *Pogg. Ann.* 137. p. 529. 1869.

4) Riecke, *Pogg. Ann.* 149. p. 473. 1873. Riecke findet 1420 für 1 ccm.

5) Fromme, *Pogg. Ann.* 152. p. 633. 1874.

10. *Ueber den Durchgang electrischer Wellen durch Electrolytenschichten; von G. Udny Yule.*

Einleitung.

Im Jahre 1889 hat J. J. Thomson zum ersten male den Versuch gemacht ¹⁾ den Widerstand der Electrolyten mit Hülfe sehr schneller Schwingungen zu bestimmen. Er untersuchte nämlich, wie dicke Schichten der Electrolyten nöthig waren, um eine hindurchgehende Welle bis auf eine gewisse durch Funkenmessung bestimmte Grösse abzuschwächen. Dabei ergaben sich Werthe der Widerstände, welche sich ungefähr verhielten wie diejenigen, welche die gewöhnlichen Methoden ergeben; doch wurden keine absoluten Bestimmungen gemacht, und die Messungen waren naturgemäss nur rohe. Da es wichtig wäre, eine wenn auch noch so kleine Aenderung des Widerstandes mit der Geschwindigkeit der Bewegung festzustellen ²⁾, so beabsichtige ich, jene Versuche wiederaufzunehmen mit solcher Abänderung, dass eine genaue Messung möglich wäre.

Nach einigen vergeblichen Versuchen, das ursprüngliche Verfahren J. J. Thomson's zu verbessern, benutzte ich folgende Methode: Ich liess eine electrische Welle zwischen zwei Drähten hindurchlaufen, füllte den Zwischenraum beider Drähte auf eine gewisse Strecke hin mit den flüssigen Electrolyten, und untersuchte, in welchem Maasse die Welle beim Durchgang durch diese Strecke geschwächt wurde. Diese Schwächung konnte mit den Electrometer ziemlich genau gemessen werden; wäre sie eine Folge allein der Absorption, so wäre es leicht, aus ihr den Widerstand der Flüssigkeit zu berechnen. Es zeigte sich aber, dass die Sache so einfach nicht war. Denn wenn die Länge der durchlaufenen Flüssigkeit wuchs, so nahm die hindurchgegangene Intensität nicht logarithmisch ab, sie nahm überhaupt nicht immer ab, sondern in gewissem

1) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. 45. p. 269. 1889.

2) Vgl. die Rechnungen von Cohn, Wied. Ann. 38. p. 217. 1889.

Fällen liess die doppelte Länge des Electrolyten einen grösseren Theil der Welle hindurch als die einfache. Da ich Zeuge der gleichzeitig ausgeführten Versuche des Hrn. E. H. Barton war ¹⁾, so konnte ich nicht zweifeln, dass meine Resultate die gleiche Erklärung forderten, wie die von ihm beobachtete Erscheinung. Es verhielt sich offenbar die wachsende Schicht des Electrolyten zu den electrischen Wellen, wie die wachsende Luftschicht eines Newton'schen Farbenglases zu den Wellen des Lichtes. Durch diese Complication wurde allerdings der Versuch zu verwickelt, um die genaue Bestimmung des Widerstandes zu gestatten, welche ursprünglich beabsichtigt war, aber die Erscheinung gewann ein hinlängliches eigenes Interesse, und ich theile deshalb im Folgenden die Erfahrungen mit, welche ich an ihr machte.

Versuchsanordnung.

Den primären und secundären Leitern gab ich die von Bjerknæs ²⁾ beschriebene Form. Es sei ASA' Fig. 1, der

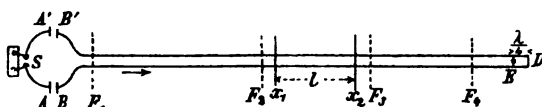


Fig. 1.

primäre Leiter, und BB' die ähnlichen secundären Platten, von denen ein Paar parallel laufender langer Kupferdrähte $BD, B'D$, abgezweigt ist. Die Drähte darf man als blosse Führungen für die Strahlung, die sich in den Zweigen fortpflanzt, betrachten.

Die Dimensionen des Apparates waren dieselben wie die von Bjerknæs benutzten (l. c.):

AA', BB' sind kreisförmige Zinkscheiben vom Durchmesser 40 cm; Abstand von A und B 30 cm; Länge des Drahtes ASA' (vom Durchmesser 2 mm) 200 cm; Wellenlänge λ 900 cm.

Die Drähte BFD , deren Durchmesser ungefähr 1 mm betrug, waren 6 cm von einander entfernt.

Wenn man diese Drähte zu kurz nimmt, so kann ein

1) Barton, Proc. Roy. Soc. June 1893.

2) Bjerknæs, Wied. Ann. 44. p. 513. 1891.

von BB' ausgeschickter Wellenzug an den Electrolyden x_1 , oder der Brücke D reflectirt werden, und nach B zurückkommen, bevor die primären Oscillationen ganz abgelaufen sind. Wenn dies der Fall ist, so können Veränderungen bei x_1 etc. die Wirksamkeit des Apparates (wie bei einem Wechselstromtransformator) beeinflussen, ganz abgesehen von den unbequemen Interferenzen, die man hierbei erhalten würde. Wenn aber Bx_1 länger als die Hälfte des wirksamen Wellenzuges ist, so können die reflectirten Wellen erst nach B gelangen, wenn die praktisch in Betracht kommenden Oscillationen aufgehört haben: dann erfährt der primäre Leiter nichts von Veränderungen in der Leitung bei x_1 , oder an entfernten Orten. Eine solche Rückwirkung des secundären auf den primären Leiter — und zwar eine ziemlich grosse — ist von Hrn. von Geitler.¹⁾ an der Blondlot'schen Anordnung bemerkt worden.

Bei meinem Apparate waren die Drähte bei F_1 in einem Kreis von ungefähr 50 m Umfang um den Garten des Instituts geleitet. Sie kehrten bei F_2 in das Zimmer zurück und wurden dann vertical durch das für den Electrolyten bestimmte Gefäss geführt. Indem die Drähte F_3, F_4 abermals den Garten umkreisten, wurde der Weg auf 100 m verlängert. Das Electrometer befindet sich bei E , eine Viertelwellenlänge ($= 2,25$ m) vom Ende D der Leitung entfernt. Wenn wir den von Bjerknes (l. c.) bestimmten Werthe für die primäre Dämpfung annehmen, dürften diese Grössen genügen, um jede merkliche Rückwirkung auszuschliessen.

Ich benutzte das Bjerknes'sche Electrometer. Es ist ein einfaches Quadrantelectrometer mit einem einzigen Paar Quadranten. Die Nadel, von gewöhnlicher Gestalt, ist aus dünnem, ausgewalzten Aluminium gemacht, und an einem Quarzfaden aufgehängt. Ein Quadrant ist mit jedem Draht verbunden. Weil die Nadel nicht geladen wird, finden die Ausschläge immer in derselben Richtung statt, und sind direct dem Zeitintegral der Energie proportional. Man beobachtet nur die ersten Ausschläge, dieselben werden mit Spiegel, Scala und Fernrohr abgelesen.

1) v. Geitler, Doctor-Dissertation. Bonn, Jan. 1893. p. 22.

2) Blondlot, Compt. rend. 114. p. 288. 1892.

Mehrere Glasgefässe von verschiedenen Gestalten wurden für die Electrolyten benutzt. Die Drähte wurden vertical durch Löcher im Boden des Gefässes geführt, und in denselben eingekittet.

Versuche.

Mehrere Versuche wurden mit diesem Apparat mit verdünnten Kupfersulfatlösungen angestellt. Die Beobachtungen wurden abwechselnd zweimal mit leerem Gefäss und zweimal mit einer bestimmten Schicht des Electrolyten gemacht, für jede Schicht zehn Ablesungen. In solcher Weise wurden die Verhältnisse der Intensitäten der durchgelassenen Wellenzüge für mehrere Dicken des Electrolyten bestimmt und die Resultate in einer Curve dargestellt. Diese Curven wichen immer von der logarithmischen ab, und desto mehr, je verdünnter die Lösung. Nahm man das mittlere logarithmische Decrement für die ganze benutzte Dicke an, so war die daraus berechnete specifische Leitungsfähigkeit ausserordentlich hoch.

Ich nahm, wie schon oben erwähnt, an, dass man diese Unregelmässigkeit auf Interferenzerscheinungen zurückführen müsse. Um die Richtigkeit dieser Annahme näher zu prüfen, war es wünschenswerth, die Absorption möglichst zu vermeiden. Daher wählte ich als den zu diesem Zweck geeigneten Electrolyten destillirtes Wasser. Als Gefäss benutzte ich jetzt einen Glascylinder von etwa 114 cm Höhe und einem mittleren Durchmesser von 12 cm. Die Beobachtungen fanden wie früher statt, nur mit dem Unterschied, dass nicht Wasserschicht und leeres Gefäss, sondern zwei verschiedene Wasserschichten mit einander verglichen wurden. Dadurch vermied ich zu grosse Pausen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ablesungspaaren, welche leicht Funkenveränderungen mit sich bringen. Der Ausschlag mit leerem Gefäss wurde immer als Einheit genommen: auch wurden wieder, um die Veränderlichkeit der primären Funken möglichst zu eliminiren, zehn oder zwölf Ablesungen für jede Dicke gemacht.

Als Probe der Veränderungen in der Wirksamkeit der primären Funken mögen die zwei Beobachtungsreihen in Tabelle I dienen. Aus denselben lässt sich das Verhältniss der durchgelassenen Intensitäten bei zwei Schichten von 40 und 55 cm, bez. 60 und 80 cm ablesen.

Tabelle I.

40 cm	55 cm	60 cm	80 cm
4,6	11,4	6,8	3,0
4,9	11,4	6,4	3,0
5,0	11,0	6,5	2,8
4,2	11,9	6,1	2,7
4,8	11,5	6,1	2,8
3,9	11,2	6,1	2,5
4,0	11,6	5,9	2,7
4,8	11,4	5,7	2,5
4,6	10,4	5,8	2,0
4,4	11,2	6,6	2,1
4,5	10,4	5,8	2,7
4,6	10,0	6,8	2,7

Dabei erinnere ich daran, dass, zeitlich geordnet, zwischen je zwei Beobachtungspaares der ersten Columnne ein Beobachtungspaar der zweiten Columnne stehen müsste.

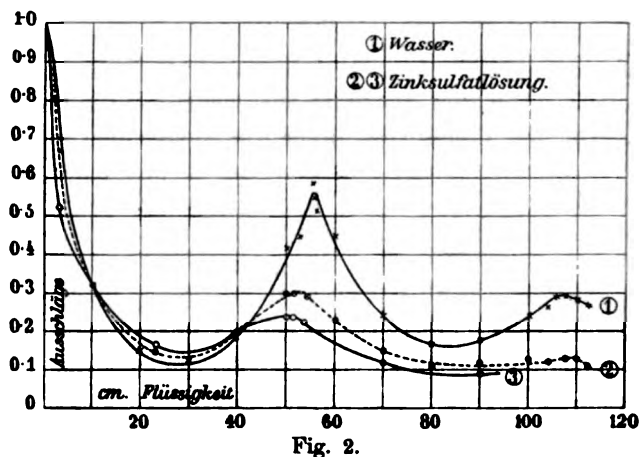


Fig. 2.

Die ganzen Resultate sind in der Curve (1) Fig. 2 dargestellt. Man ersieht sofort daraus, dass die Absorptionswirkungen, wenigstens bei einem so schlechten Leiter wie destillirtem Wasser, ganz und gar von Interferenzerscheinungen verdeckt werden. Die Intensität der durchgelassenen Strahlung nimmt durchaus nicht gleichmässig mit wachsender Dicke der absorbirenden Schicht ab. Das Phänomen befolgt dasselbe allgemeine Gesetz wie Newton's Farbenringe oder die Interferenzerscheinungen dünner Blättchen bei durchgelassenem

Licht — wir haben es hier mit einem Blättchen zu thun, dessen Dicke (50—100 cm) mit der Wellenlänge des benutzten „Lichtes“ vergleichbar ist. Die Intensität des durchgehenden Strahls erreicht bei einer Dicke von $\lambda/4$ ein Minimum, bei einer Dicke $\lambda/2$ ein Maximum, bei $3\lambda/4$ nochmals ein Minimum etc.

Es frug sich aber, ob diese Erscheinungen auch noch bei Electrolyten von grösserer Leitungsfähigkeit zu beobachten sein würden. Um diese Frage zu untersuchen, wurden einige Tropfen einer ziemlich starken Zinksulfatlösung in den Cylinder mit Wasser gegossen und die relativen Intensitäten der durchgelassenen Strahlung nochmals wie vorher bestimmt.

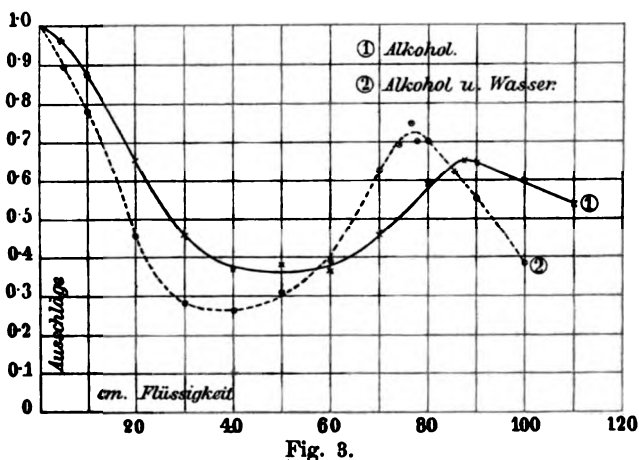


Fig. 3.

Die Resultate sind in der Curve (2) Fig. 2 dargestellt und die einer zweiten Beobachtungsreihe mit etwas stärkerer Lösung in der Curve (3) Fig. 2.

Beide Lösungen waren aber noch immer sehr verdünnt; ihr spezifisches Gewicht bezogen auf Wasser bei derselben Temperatur von 21° C. war etwa 1,00028, bez. 1,00038. Ihr mit der Kohlrausch'schen Brücke gemessener Widerstand betrug etwa 5100, bez. 4030 Ohm \times cm.

Weitere Versuche habe ich mit anderen Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Inductionsvermögen ausgeführt. Die Curve (1) Fig. 3 wurde mit 95 proc. Alkohol bestimmt, und Curve (2) Fig. 3 mit einer Mischung von 3 Volumina 95 proc. Alkohol mit 1 Volumen Wasser.

Numerische Resultate.

Für solche niedrige Leitungsfähigkeiten, wie wir hier haben, dürfen wir sicherlich innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen die durch die Maxima sich ergebenden als die wahren Wellenlängen ansehen. Die in Fig. 2 und 3 gegebenen Curven liefern uns dann für die Wellenlängen die in der ersten Columnne von Tabelle II zusammengestellten Werthe. Daraus sind sogleich die in der zweiten und dritten Columnne gegebenen Brechungsverhältnisse und Dielectricitätsconstanten nach den gewöhnlichen Formeln

$$n = \frac{\lambda_a}{\lambda_w}, \quad \kappa = n^2$$

berechnet, wo n das Brechungsverhältniss, κ die Dielectricitätsconstante, λ_w die Wellenlänge in den Electrolyten, λ_a die in der Luft bedeuten.

Tabelle II.

	λ cm	n	κ
Wasser	108	8,88	69,5
1. ZnSO_4 -Lösung	106	8,49	72,0
2. ZnSO_4 -Lösung	104	8,65	74,9
95 proc. Alkohol .	174	5,17	26,7
3 Vol. Alkohol } 1 Vol. Alkohol }	154	5,84	34,1
Luft	900	—	—

Aus den Versuchen mit Zinklösung folgt, dass ein Zusatz von Salz, welcher den Widerstand schon sehr bedeutend ändert, die Dielectricitätsconstante nur wenig beeinflusst. Dies stimmt ganz mit dem Resultat von Cohn¹⁾, welcher zuerst die grosse Constante des Wassers bemerkte.²⁾ Immerhin scheint die Dielectricitätsconstante eine merkliche, sogar eine verhältnissmässig bedeutende Zunahme durch die Einführung des Salzes zu erfahren. Zum Vergleich mit meinen Werthen gebe ich in der folgenden Tabelle die von anderen Forschern für Wasser und Alkohol bestimmten Dielectricitätsconstanten.

1) Cohn, Wied. Ann. 45. p. 370. 1892.

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. 83. p. 13. 1888.

Tabelle III.

Methode	Forscher	Dielectricitätsconstanten	
		Wasser	Alkohol
Wechselstrom oder unterbrochener Strom	Heerwagen ¹⁾	79,56	—
	Rosa ²⁾	75,70	25,7
	Rosa ³⁾	70,00	80,9 †
	Bouty ⁴⁾	—	7,93
Ruhmkorff'sche Apparate	Cohn und Arons ⁵⁾	76,00	26,5 *
	Tereschin ⁶⁾	83,8	27,0 *
Hertz'sche Schwingungen	Cohn ⁷⁾	73,5	—
	Ellinger ⁸⁾	82,0	24
	Stscheglaeff ⁹⁾	1,75	1,62

† 98 proc. * 98 proc.

Die von Stscheglaeff gegebenen Zahlen darf man wohl als unrichtig ausscheiden: den von Bouty gegebenen Werth für Alkohol vermag ich nicht zu erklären; er war allerdings nicht direct bestimmt, sondern nur aus den Dielectricitätsconstanten für alkoholische Mischungen berechnet.

Mit den anderen Zahlen verglichen sind die meinigen etwas niedrig. Dies rührt vielleicht daher, dass nicht die ganze Welle durch das Gefäss geht, sondern ein gewisser Bruchtheil der Energie durch die Luft ausserhalb fliesst, und mit der ersteren Interferenzerscheinungen erzeugt, die das Maximum der Curve verschieben, sodass das Ganze sich wie eine Mischung von Luft und Wasser verhält. Die hieraus entstehende Unbestimmtheit könnte man leicht dadurch vermeiden, dass man einen bestimmten Theil des einen Drahtes durch ein metallisches Rohr *AB* (Fig. 4) ersetzte und dies zugleich als Leitung und Electrolytengefäss benutzte. Dann muss die ganze Induction zwischen dem inneren Draht und

1) Heerwagen, Wied. Ann. **48**. p. 35. 1893.2) Rosa, Phil. Mag. **31**. p. 200. 1891.3) Rosa, Phil. Mag. **34**. p. 344. 1892.

4) Bouty, Journ. de Phys. 3. Ser. Tom. I. p. 445. 1892.

5) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **33**. p. 13. 1888.6) Tereschin, Wied. Ann. **36**. p. 792. 1889.7) Cohn, Wied. Ann. **45**. p. 370. 1892.8) Ellinger, Wied. Ann. **46**. p. 513. 1892.9) Stscheglaeff, Phil. Mag. **34**. p. 388. 1892.

dem Rohre liegen, und folglich muss auch die ganze Strahlung durch die Flüssigkeit im Innern des Gefässes hindurchgehen.

Dies war auch eigentlich die Methode, die ich anfangs hatte benutzen wollen; sie besitzt indessen mehrere Nachtheile, derentwegen ich sie schliesslich aufgab. Unter anderm reflectirt stets ein solcher Condensator schon an sich einen Theil der ankommenden Energie.¹⁾ Ferner würden die Lagenveränderungen der Electrolytenoberfläche x_1 in Bezug auf das Ende des Rohres A neue Interferenzerscheinungen eintreten lassen, weil die Wellenzüge von dem letzteren, wie in dem von Hrn. Barton benutzten Apparat²⁾, so gut als von dem ersteren reflectirt würden. Eine weitere Unbequemlichkeit böte die grosse Metalloberfläche des Rohres, die das destillirte Wasser oder die verdünnten Electrolyten sehr rasch verunreinigen würde.

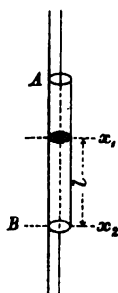


Fig. 4.

Meine ursprüngliche Absicht war, aus den Curven nicht die Dielectricitätsconstante, sondern den Widerstand der Flüssigkeit zu berechnen. Theoretisch kann man behaupten, dass dies auch möglich sein muss: praktisch aber ist die Sache nicht einfach genug, um diesem Zweck zu dienen.

Unter der Annahme, dass die Leitungsfähigkeit sehr klein ist, sodass man die Phasenverschiebung bei Reflexion vernachlässigen darf, lässt sich die Gleichung der Interferenzcurve nach einem von Hrn. Barton benutzten Verfahren ausrechnen. Dies aber genügt nicht: der von x_1 (Fig. 1) reflectirte Wellenzug wird bei $B B'$ reflectirt und kehrt nochmals nach x_1 zurück, wo er wie vorher theilweise durchgelassen, theilweise reflectirt wird etc. Der Fall ist zu complicirt für exacte Rechnung. Wir haben es mit drei Unbekannten zu thun: erstens mit der Dämpfung des primären Wellenzuges oder der primären Dämpfung; zweitens mit der Dämpfung des secundären Wellenzuges wegen des Widerstandes der Drähte etc.; drittens mit dem Electrolytenwiderstand. Ich habe die Rechnung so gut es ging durchgeführt, aber da sie keine genauen Resultate geben kann, verzichte ich darauf, sie hier wiederzugeben. Ich kann nur

1) v. Geitler, Wied. Ann. 49. p. 184. 1893.

2) Barton, Proc. Roy. Soc. June 1893.

sagen, dass meine Rechnung es wahrscheinlich macht, dass der in diesen Versuchen auftretende Widerstand übereinstimmt mit dem, welcher nach der gewöhnlichen Methode mit Brücke und Telephon bestimmt wird.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass ich an Stelle des flüssigen Electrolyten auch feste Salze in Pulverform benutzt habe, z. B. Kochsalz und mit Wassergehalt krystallisirte Soda. Diese Versuche lassen sich gut durchführen, doch erhielt ich noch keine genauen Resultate. Jedenfalls nähern sich die Werthe der Dielectricitätsconstanten für die genannten Salze mehr den für Isolatoren bekannten Werthen, als den grossen Werthen, welche man für Wasser und Alkohol gefunden.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Laboratorium der Universität Bonn ausgeführt. Ich erlaube mir, Hrn. Prof. Hertz für sein stetes Interesse sowie für Rath und Hülfe bei derselben auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.¹⁾

1) Einige dieser Resultate sind schon in Proc. Roy. Soc. of London, June 1898, veröffentlicht worden.

**11. Ueber einige Abänderungen am
Thomson'schen Quadrantelectrometer;
von F. Himstedt.**

(Hörna Taf. XII Fig. 14.)

Im 29. Bande des *Nuovo Cimento* hat Hr. Guglielmo, wie ich erst jetzt gelesen habe¹⁾, mitgetheilt, dass er die Empfindlichkeit des Thomson'schen Quadrantelectrometers dadurch bedeutend gesteigert hat, dass er statt nur einer Nadel deren eine ganze Anzahl benutzt hat und dementsprechend natürlich auch die gleiche Zahl von in Quadranten getheilten Scheiben. Ich habe schon vor längerer Zeit (Frühjahr 1891) ein ähnliches Instrument von den hiesigen Mechanikern Gebr. Schmidt anfertigen lassen, an welchem ich im Laufe der Zeit noch einige Abänderungen gegenüber der gebräuchlichen Einrichtung vorgenommen habe. Da das Instrument jetzt zu meiner vollen Zufriedenheit arbeitet, grosse Empfindlichkeit mit geradezu vollkommener Constanz der Ruhelage verbindet, so glaube ich, dasselbe unter Hinweis auf den beigegebenen Verticalschnitt kurz beschreiben zu dürfen.

Vier Nadeln von der bekannten Biskuitform a_1 bis a_4 sind an demselben Drahte, je 1,5 cm von einander entfernt, befestigt. Jede schwingt innerhalb einer Büchse wie $b_1 b_1 b_2 b_2$, die in herkömmlicher Weise aus den Quadranten gebildet ist. Die vier Büchsen bilden zusammen gewissermaassen eine Büchse $b_1 b_1 b_2 b_2$ mit vier Fächern übereinander und sind auf der Drehbank gearbeitet. Jeder Quadrant dieser Büchse ruht auf einer starken, 2,5 cm dicken, 6 cm hohen Hartgummsäule h . Drei derselben sind auf dem Metallringe rr unveränderlich befestigt, die vierte mit ihrem Quadranten ruht auf einem Schlitten, der in einer Führung geht und sich leicht ein- und ausschieben lässt, sodass die Nadel bequem ein- und ausgehängt werden kann. Die Quadranten sind genau centrirt,

1) Die Originalarbeit war mir nicht zugänglich, ich habe nur das Referat in Beibl. 15. 1891 gelesen.

die Stellung des vierten herausnehmbaren kann mittels Schrauben leicht regulirt werden.

Anfangs hatte ich die Nadel wie üblich an Coconfäden bifilar aufgehängt und in bekannter Weise geladen, indem ich als Zuleitung einen dünnen Platindraht benutzte, der am unteren Ende des die Nadel tragenden Drahtes befestigt war und mit seinem freien Ende in Schwefelsäure tauchte. Die Empfindlichkeit des Instrumentes liess sich jetzt, wenn der Abstand der Faden an der Bifilarsuspension sehr klein gemacht wurde, leicht so weit steigern, dass ein Ausschlag von einem Scalenthail einer Potentialdifferenz von $\frac{1}{5000}$ Volt entsprach, allein hiermit war absolut nichts gewonnen, denn durch den in H_2SO_4 tauchenden Pt-Draht entstanden die bekannten Unregelmässigkeiten in der Ruhelage sowohl wie in den Ausschlägen. Die Sache wurde schon bedeutend besser, als ich den Pt-Draht fortliess und nach dem Vorgange von Hrn. Hallwachs ¹⁾ die Nadel an einem sehr feinen Drahte aufhängte, durch welchen die Ladung derselben erfolgen konnte. Vollkommen befriedigende Resultate erhielt ich indessen erst, als ich die Nadeln an einem Boys'schen Quarzfaden aufhängte, der, um als Zuleitung dienen zu können, mit einer ganz dünnen Silberschicht, überzogen war. Die minimal dünne Silberschicht, erhalten nach dem Verfahren, welches beim Versilbern der Spiegel benutzt wird, beeinträchtigt die vorzüglichen Eigenschaften des Quarzfadens in keiner Weise und hält sich sehr gut. Der von mir benutzte Quarzfaden functionirt schon über ein Jahr ganz tadellos. Einige Schwierigkeiten bereitete anfangs das Anlöthen der Enden des Fadens an Metallstücke. Sehr sicher gelingt dies in der Weise, dass man das Metallstück etwas dicker mit Loth verzinnt, in dieses eine feine Rinne feilte, den Quarzfaden hineinlegt, ein dünnes, ebenfalls mit Loth verzinntes Blechstückchen daraufdeckt und dieses mit dem recht heissen Löthkolben solange berührt, bis man das Loth fliesen sieht.

Das Instrument hatte noch die Unbequemlichkeit, nicht gedämpft zu sein, sodass man mit Schwingungen beobachten musste, was besonders bei Demonstrationen in der Vorlesung

1) Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886.

sehr unbequem ist. Versuche, eine Luftdämpfung anzubringen, führten nicht zum Ziel. Nach verschiedenen Versuchen habe ich schliesslich die folgende Einrichtung gefunden, die sich gut bewährt hat. Der Draht d , welcher die Nadeln trägt, ist unten in ein dünnes, 3,5 cm langes Stück Hartgummi g eingeschraubt¹⁾, das am anderen Ende ein Querstück q trägt, in welches zwei Magneten wie $n_1 s_1$ und $s_2 n_2$ als astatisches Paar eingesetzt sind. Die Dämpfung wird erzielt dadurch, dass diese Magnete in der ringförmig ausgedrehten Oeffnung eines cylindrischen Kupferstückes KK schwingen. Diese Anordnung der Magnete²⁾ hat den grossen Vortheil, dass es leicht möglich ist, eine so vollkommene Astasie der Magnete zu erreichen, dass die vom Endmagnetismus auf das astatische Paar ausgeübte Richtkraft so gut wie ganz verschwindend ist, selbst gegenüber der geringen Directionskraft des Quarzfadens. Ferner lässt sich die Dämpfung sehr bequem reguliren. Stehen diese Pole s_1 und n_2 dicht über dem Boden des Kupferdämpfers, so ist die Dämpfung so stark, dass die Nadeln nur ganz langsam in ihre Ruhelage kriechen. Man hat nun nur nöthig, mittels Zahnrad und Trieb f den Dämpfer zu senken, bis die gewünschte Dämpfung erreicht ist. Endlich ist bei dieser Anordnung der Magnete alles symmetrisch zur Drehungsaxe, sodass, wenn wirklich einmal von der Ladung der Electrometernadel etwas auf die Magnete hübergelangen sollte, dadurch doch kein Drehungsmoment entstehen würde.

Um das Instrument einzustellen, wird zuerst das Magnet-system abgehängt und die Nadel nach Schätzung mit dem Auge über den Quadranten richtig eingestellt. Um dies zu erleichtern, trägt die Suspensionsröhre einen Torsionskopf, der sowohl Heben und Senken als Drehen mittels Schrauben ermöglicht. Vor Luftströmungen ist die Nadel hierbei geschützt durch einen Metallcylinder, der unten am Ringe r abschliesst, oben, um den Einblick zu ermöglichen, durch eine Glasplatte

1) Ich wollte gern ein Quarzstäbchen verwenden, habe aber ein solches von passender Grösse bisher nicht erhalten können.

2) Ich erinnere mich, diese Anordnung der Magnete zu einem astatischen Paare, wo also n_1 mit s_2 und n_2 mit s_1 die beiden horizontalen Magnete bilden, schon irdendwo früher gesehen oder davon gelesen zu haben, vermag aber nicht anzugeben wo.

verschlossen ist. Ist die Einstellung ganz beendet, so kann statt der Glassplatte eine Metallplatte eingesetzt werden, so dass das Instrument dann ganz von einer Metallhülle umgeben ist. Die Zuleitung zu den Quadranten erfolgt durch die Klemmen xx , welche in Ebonit eingesetzt sind. Wird, nachdem die Nadel in der eben angegebenen Weise orientirt ist, jetzt das Magnetsystem angehängt, so tritt im allgemeinen eine kleine Ablenkung aus der bisherigen Ruhelage ein. Das ganze Instrument wird nun um den Zapfen z so lange gedreht, bis die frühere Einstellung wieder erreicht ist. Dann erfolgt in bekannter Weise, am bequemsten wohl nach Hallwachs¹⁾, die genauere Einstellung nach erfolgter Ladung der Nadel.

Wird die Nadel durch 80 kleine Accumulatoren geladen, so ergibt ein Clarkelement einen Doppelausschlag von etwas über 800 Scalentheilen bei 250 cm Scalenabstand. Bei einer Ladung der Nadel durch 200 Accumulatoren betragen die Abweichungen wiederholt ausgeführter Bestimmungen der Ruhelage, nachdem dazwischen abwechselnd rechts und links Ausschläge erfolgt sind, höchstens 0,5 Scalentheile, im Mittel noch nicht 0,2 Scalentheile. Die Schwingungsdauer der Nadel beträgt, wenn das System sehr nahe aperiodisch gedämpft ist, 22 Secunden.

Giessen, Sept. 1893.

1) Hallwachs, l. c. p. 13.

**12. Ein geaichtes Electrodynamometer,
insbesondere für electrotherapeutische Zwecke;
von J. W. Giltay.**

In Bd. 25 dieser Annalen habe ich eine Beschreibung eines von mir nach dem Bellati'schen Princip construirten Electrodynamometers gegeben. — Ich habe jetzt die Construction dieses Instrumentes derartig geändert, dass es möglich ist, den Apparat mit Batterieströmen zu aichen. Bei dem früheren Apparat war das nicht möglich, da der Erdmagnetismus eine sehr störende Wirkung auf das Eisenbündel ausübte, sodass die Umkehrung eines durch den Apparat fliessenden Batteriestromes eine bedeutende Veränderung der Ablenkungsgrösse und zuweilen sogar eine Umkehrung der Ablenkungsrichtung verursachte. Diese Umänderung besteht hauptsächlich darin, dass ich zwei einander ganz gleiche Eisenbündel einander parallel und das eine über das andere hänge in zwei einander ganz gleichen Windungsrahmen, welche von genau derselben Anzahl Windungen versehen sind und derartig aufeinander gestellt, dass die Windungen beider Rahmen einander parallel sind. Die Windungen werden so miteinander verbunden, dass ein in den Apparat geleiteter Strom beide Rahmen in entgegengesetzter Richtung umkreist, die Eisenbündel werden dadurch so magnetisirt, dass sie stets zusammen ein astaticsches System bilden und daher der Wirkung des Erdmagnetismus entzogen sind.

Jeder Rahmen meines Versuchsinstrumentes war mit 3240 Windungen eines 0,1 mm starken Kupferdrahtes bewickelt, ein Aluminiumzeiger spielte über einer getheilten Trommel, jeder Theil hatte einen Werth von $2\pi/250^\circ$. Ein Strom von 0,7 M. A., in einer gewissen Richtung durch das Instrument geschickt, erzeugte eine Ablenkung von 9,8 Scalentheilen; es zeigte sich, dass bei der Umkehrung des Stromes die Ablenkung genau denselben Werth behielt und dasselbe ergab sich mit anderen Stromstärken. Die Aichung wurde bis 2 M. A. fortgesetzt und danach probirt, ob die Ablenkung bei 0,7 M. A. noch denselben Werth hatte wie früher, was genau

der Fall war; es hatten also die Eisenbündel keinen störenden permanenten Magnetismus von dem Batteriestrome von 2 M. A. erhalten, die Empfindlichkeit und die Astasie hatten sich nicht geändert.

Es ergab sich indess, dass die Astasie des aufgehängten Systems vollständig verschwunden war, sowie ein von einem Schlittenapparat inducirter Strom von 2 M. A.¹⁾ durch den Apparat gegangen war: ein + Strom von 0,7 M. A. gab jetzt eine Ablenkung von 13,9 Scalentheilen, während ein negativer Strom von derselben Stärke nur 2,0 Scalentheile gab.

Es konnte offenbar nur der permanente Magnetismus, den die Eisenbündel von diesem Wechselstrom erhalten hatten, daran Schuld haben. Freilich wird dieser permanente Magnetismus die beiden Bündel zu einem astatischen Systeme magnetisiren, der Erdmagnetismus wird daher auf die Suspension keine Wirkung ausüben können, ebensowenig als vorher, wo noch keine Wechselströme durch das Instrument gegangen waren. Aber auch ohne die Wirkung des Erdmagnetismus wird die Ablenkung durch die Umkehrung der Stromesrichtung einen anderen Werth bekommen können, *wenn der permanente Magnetismus so kräftig ist, dass er von dem durch das Instrument fließenden Batteriestrome nicht umgekehrt wird.* Wird dann ein Batteriestrom, denn wir + nennen wollen, in die Windungen geschickt, so wird er zum Beispiel die Magnetisirungen der beiden Eisenbündel verstärken; wird ein negativer Strom von derselben Intensität durch das Instrument gesandt, so wird er den Magnetismus der Eisenbündel schwächen (falls er, wie wir voraussetzten, zu schwach ist, die Polarität der Eisenbündel umzukehren). Es folgt hieraus, dass die von dem positiven Strome erzeugte Ablenkung grösser sein wird als diejenige Ablenkung, welche die Suspension von dem negativen Strome derselben Stärke bekommt, da die ablenkende Kraft dem Magnetismus proportional ist und die Erde auf die Suspension gar nicht wirkt.

Dass nun die Eisenbündel von dem Inductionsstrom von 2 M. A. ganz verdorben wurden, während ein Batteriestrom

1) Den Wechselstrom, der dem Apparate dieselbe Ablenkung theilt, welche er von einem Batteriestrome von 2 M. A. bekommt, nenne ich hier der Kürze halber einen Wechselstrom von 2 M. A.

von 2 M. A. keinen merklichen Einfluss auf dieselben hatte, wird wohl durch die Thatsache erklärt, dass der Wechselstrom nur von sehr kurzer Dauer ist, und also, um der Nadel eine Ablenkung von 2 M. A. geben zu können, in der kurzen Zeit seiner Existenz eine viel grössere Intensität als 2 M. A. haben muss. Es wird folglich auch der von dem Inductionsstrom von 2 M. A. inducirte permanente Magnetismus viel grösser sein, als der von dem Batteriestrome von 2 M. A. erregte.¹⁾

Der Apparat, den ich zur Herstellung der Inductionsströme verwendete, war ein Schlittenapparat mit einem Doppel-interruptor, der 30 Schwingungen pro Secunde machte. Die Dimensionen der Rollen, die Windungszahl etc. hatte ich genau so genommen, wie auf dem internationalen Congress von Elektrikern vom 28. Sept. 1881 in Paris angenommen wurde.²⁾ Wenn die Intensität des den Interruptor treibenden Stromes möglichst schwach genommen wurde, so waren die Unterbrechungen so regelmässig, dass der Zeiger des Electrodynamometers ebenso ruhig stand, als wenn mit einem Batteriestrome gearbeitet wurde.

Ich habe den Uebelstand, dass die Eisenbündel durch die Inductionsströme verdorben wurden, auf folgende Weise beseitigt: Ich verband die beiden Windungsrollen, wenn Inductionsströme durch den Apparat gehen sollten, derart miteinander, dass der Wechselstrom in beiden Rollen in derselben Richtung circulirte. Der permanente Magnetismus wurde nun so in den beiden Eisenbündeln inducirt, dass die beiden Nordpole sich übereinander befanden, ebenso wie die beiden Südpole. Werden nun die Windungen wieder in der früheren Weise miteinander verbunden (wir wollen diese Schaltung der Kürze halber die astatische nennen) und wird ein Batteriestrom in den Apparat geschickt, so wird dieser zum Beispiel versuchen, den permanenten Magnetismus des oberen Eisen-

1) Es liesse sich hieraus vielleicht eine Methode zur Bestimmung der Maximalintensität dieser Wechselströme ableiten. Man könnte bestimmen, wieviel permanenten Magnetismus ein Wechselstrom von 30 Schwingungen pro Secunde, der eine Ablenkung von 1 M. A. gibt, den Eisenbündeln mittheilt, und dann versuchen, wie kräftig ein Batteriestrom sein muss, um denselben permanenten Magnetismus zu erzeugen.

2) Lewandowski, Electrodiagnostik u. Electrotherapie. p. 212. 1887.

bündels zu verstärken und denjenigen des unteren Bündels zu schwächen. Wird der Strom in umgekehrter Richtung in den Apparat gesandt, so wird er dagegen den Magnetismus des oberen Bündels schwächen und denjenigen des unteren Bündels verstärken. Es ist klar, dass die Summe der Wirkungen in beiden Fällen die gleiche sein wird, das Umkehren des Batteriestromes wird also keine Aenderung in der Ablenkungsgrösse verursachen, wenn auch die Bündel von dem Inductionsstrome permanenten Magnetismus erhalten haben.

Das Experiment ergab, dass diese Behauptung richtig war. Nachdem Wechselströme sogar bis zu $9\frac{1}{2}$ M. A. durch das Instrument mit der nicht astatischen Schaltung gegangen waren, wurde die astatische Schaltung wieder hergestellt und zeigte sich jetzt, dass das Umkehren eines Batteriestromes keine Aenderung in der Ablenkung verursachte.

Da ich jedoch das Instrument in der astatischen Schaltung mit Batterieströmen aichte und es dann in der anderen Schaltung für Wechselströme benutzte, so musste ich natürlich noch untersuchen, ob die bei der ersten Schaltung gemachte Scala noch gültig war, wenn ich die zweite Schaltung gebrauchte. Das heisst also: ich musste untersuchen, ob das Instrument, wenn derselbe Wechselstrom durch die Windungen ging, bei *beiden* Schaltungen dieselbe Ablenkung zeigte. Der Erdmagnetismus hat selbstverständlich keinen Einfluss auf die vom Inductionsstrome verursachte Ablenkung der Eisenbündel, da die Polarität derselben 30 mal pro Secunde wechselt.

Es ergab sich, dass ein Wechselstrom, der

mit der astatischen Schaltung eine Ablenkung gab von:	}	5	10	15	20	25 Scalentheilen
mit der anderen Schaltung eine Ablenkung gab von:		4	8,8	13	18,1	23,8 „

Es war also der Apparat mit der letzteren Schaltung etwas unempfindlicher und könnte die mit dem Batteriestrome gemachte Scala nicht ohne weiteres für Wechselströme gebraucht werden, doch würde für letztere eine zweite Scala gemacht werden müssen, und zwar derart, dass z. B. der

Theilstrich 15 der Wechselstromscala in die Verlängerung des Striches 13 der Batteriestromscala käme.

Es gelang mir aber, diesen Complex von zwei Scalen dadurch zu vermeiden, dass ich die beiden Windungsrahmen nicht unmittelbar aufeinander, sondern in einer Entfernung von etwa $3\frac{1}{2}$ cm übereinander stellte. Denn es rührte die Aenderung der Empfindlichkeit des Instrumentes bei Aenderung der Schaltung offenbar nur davon her, dass bei der nicht astatischen Schaltung die benachbarten Windungen der beiden Rahmen in entgegengesetztem Sinne vom Strome durchflossen werden. Es wird dann z. B. ein durch die oberen Windungen des unteren Rahmens gehender Strom das obere Eisenbündel N. S. magnetisiren, während der Strom, der durch die unteren Windungen des oberen Rahmens geht, versuchen wird, dieses Eisenbündel S. N. zu magnetisiren. Es folgt hieraus, dass bei der nicht astatischen Schaltung die Eisenbündel schwächer magnetisirt werden als bei der astatischen, es wird daher das Instrument bei der letzteren Schaltung empfindlicher sein müssen.

Nachdem der obere Rahmen $3\frac{1}{2}$ cm höher gestellt war, ergab sich, dass ein Wechselstrom, der

mit der astatischen Schaltung eine Ablenkung ergab von:	5	9,9	15	19,95	25 Scalentheilen
mit der anderen Schaltung eine Ablenkung gab von:	4,95	9,8	14,9	19,8	24,5 „

Wie sich hieraus ergibt, ist der Fehler durch die Erhöhung des oberen Rahmens fast gänzlich beseitigt; man würde noch kleinere Differenzen bekommen können, wenn man die Distanz zwischen beiden Rahmen grösser wählte; es war jedoch die Genauigkeit für meine Zwecke vollkommen ausreichend.

Wenn nun auch die durch Wechselströme verursachte Ablenkung sich nicht mit dem Schaltungswechsel ändert, so kann man noch nicht daraus schliessen, dass die *Empfindlichkeit* des Apparates in beiden Fällen dieselbe ist. Es wäre ja möglich, dass die Selbstinduction der beiden Spulen zusammen sich mit der Aenderung der Schaltung auch änderte; wenn z. B. die Selbstinduction grösser würde und würde zu

gleicher Zeit die Empfindlichkeit des Instrumentes grösser, so wäre es möglich, dass die Ablenkung praktisch dieselbe Grösse behielt, obgleich die Intensität des Wechselstromes kleiner geworden war. Der folgende Versuch zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall war: ich stellte zwei einander gleiche Instrumente in eine von einem Wechselstrom durchflossene Leitung; das eine Instrument, das wir *a* nennen wollen, wurde abgelesen, das zweite (*b*) war mit einem Commutator versehen, der gestattete, die Schaltung der beiden Spulen zu ändern. Es ergab sich, dass die Schaltungsänderung von *b* keinen sichtbaren Unterschied in der Ablenkung von *a* zeigte.

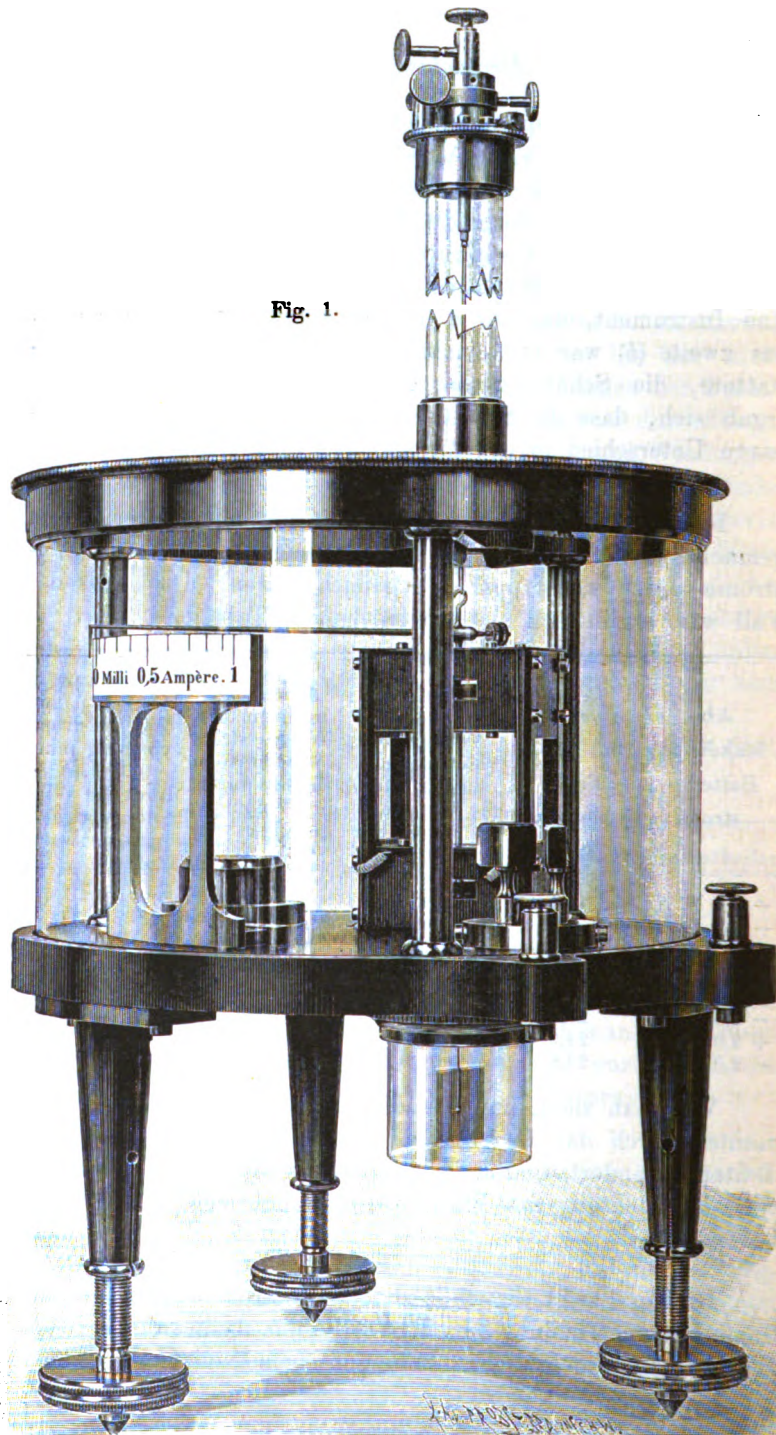
Ich habe schliesslich versucht, ob die mit Batteriestrom gemachte Scala noch richtig war, nachdem kräftige Wechselströme durch den Apparat gegangen waren. Dass dies der Fall war, ergibt sich aus untenstehender Tabelle.

Ablenkender Batteriestrom	Ablenkung mit neuen Eisen- bündeln	Ablenkung, nachdem ein Wechselstrom von 17,9 Scalent- heiten durch die Windungen gegangen war	Ablenkung, nachdem ein Wechselstrom von 24,5 Scalent- heiten durch die Windungen gegangen war	Ablenkung, nachdem ein Wechselstrom von ungefähr 9 $\frac{1}{2}$ M. A. durch die Win- dungen ge- gangen war
+ 0,5 M. A.	4,4	4,4	4,4	4,4
– 0,5 „	4,2	4,2	4,2	4,3
+ 1,0 „	13,9	13,9	14,0	14,3
– 1,0 „	13,7	13,7	13,7	14,4
+ 1,5 „	20,9	20,9	20,9	21,2
– 1,5 „	20,7	20,6	20,7	21,2
+ 2,0 „	24,9	24,9	24,8	25,0
– 2,0 „	24,6	24,6	24,5	25,0

Wie man sieht, hat sich die Empfindlichkeit des Instrumentes durch das Durchgehen der Wechselströme nicht bedeutend geändert, und auch die Unabhängigkeit der Ablenkung von der Richtung des Batteriestromes hat sich sehr gut erhalten.

Die Fig. 1 zeigt, wie schliesslich das Instrument aussieht. Die Scala hat eine Theilung bis 1 M. A. erhalten, da dies für die in der Electrotherapie gebrauchten Inductionsströme vollständig genügt.

Fig. 1.



Der Zeiger hat eine Länge von 11 cm. Die Eisenbündel bestehen jedes aus 116 Eisendrähten von 0,3 mm Dicke und 18 mm Länge, der Draht ist sorgfältig oxydfrei gegläht. Die Distanz zwischen den beiden Coconfäden an welche die Eisenbündel gehängt sind, ist 1,2 mm. Der Zeiger ist den Eisenbündeln parallel und bildet in der Ruhelage einen Winkel von 47° mit der Windungsebene. Unter dem Glaszylinder befindet sich eine Dosenlibelle und ein aus vier Sektoren bestehender Stöpselcommutator. Werden die beiden Stöpsel in die mit *B* bezeichneten Löcher eingesteckt, so sind die Drahtspulen astatisch, also für Batterieströme, geschaltet; stecken die Stöpsel in den mit *I* bezeichneten Löchern, so sind die Windungen nicht-astatisch, also für Inductionsströme, geschaltet. Man kann also jedesmal die Richtigkeit der Scala untersuchen, wenn man meint, dass das Instrument durch irgend welche Ursache Schaden genommen hat. Da diese Untersuchung wohl nicht sehr häufig vorgenommen werden wird, habe ich vorgezogen, dem Commutator unter dem Glaszylinder seinen Platz zu geben, damit man sicher sei, dass die Stöpsel nicht von Unberufenen herausgenommen und in die verkehrten Löcher gesteckt werden. Für diejenigen, welche den Apparat auch für Batterieströme, also als Milliampèremeter, gebrauchen wollen, wird er ein wenig anders construirt: der Stöpselcommutator wird fortgelassen und das Instrument erhält vier anstatt zwei Klemmschrauben. Unter dem Glasmantel befindet sich eine bifilar gewickelte Rolle, deren Widerstand $\frac{1}{9}$ des Widerstandes der Windungsrahmen beträgt. Wird ein ausserhalb des Glasmantels befindlicher Metallknopf hinuntergedreht, so wird diese Bifilarrolle als Nebenschluss zu den Windungen eingeschaltet und man muss dann die Angaben des Zeigers auf der Scala mit 10 multipliciren, um die Stromstärke zu bekommen, das Instrument kann dann also von 0—10 M. A. gebraucht werden. Diese Nebenschluss-einrichtung dient jedoch *nur für Batterieströme*.

Um nun sicher zu sein, dass nie mit verkehrter Schaltung gearbeitet wird, dass also die astatische Schaltung stets für Batterieströme, die nicht astatische Schaltung dagegen stets für Wechselströme gebraucht wird, so wird zu diesem Instrument ein Commutator oder Pachytrop geliefert, dessen Rolle

eine Drehung von 180° machen kann. In der Mittellage sind weder Batterie noch Inductionsapparat mit dem Dynamometer verbunden. Befindet sich die Rolle in der linken Grenzstellung, so ist die Batterie mit dem astatisch geschalteten Milliampèremeter verbunden, befindet sich die Rolle in der rechten Endstellung, so ist die Secundärleitung des Inductionsapparates mit dem nicht astatisch geschalteten Electrodynamometer verbunden. Falsche Verbindungen sind hier vollständig ausgeschlossen, man hat also keine Beschädigung des Instrumentes zu fürchten. Die Figuren 2 und 3 deuten schematisch

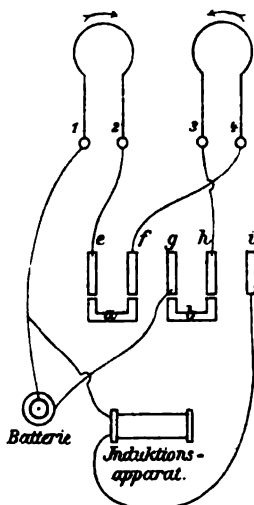


Fig. 2.

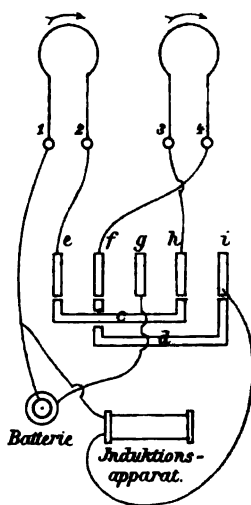


Fig. 3.

an, wie diese Verbindungen sich gestalten. Die vier hufeisenförmigen Theile *a*, *b*, *c* und *d* befinden sich auf der Rolle des Pachytrops. 1, 2, 3 und 4 sind die Klemmschrauben des Electrodynamometers, *e*, *f*, *g*, *h* und *i* sind fünf Federn, welche mit einem Ende auf die Pachytroprolle drücken. Ist die Rolle so gestellt wie in Fig. 2, so ist *e* mit *f* und *g* mit *h* verbunden. Man sieht aus der Figur, dass bei dieser Stellung des Pachytrops der Apparat mit astatischer Schaltung mit der Batterie verbunden ist, also als Milliampèremeter gebraucht wird. Wird der Commutator jedoch in die Lage der Fig. 3 gedreht, so ist *e* mit *h* und *f* mit *i* verbunden, der Apparat

ist dann als Electrodynamometer mit dem Secundärdrabt des Inductors verbunden. Die Primärleitung des Inductors mit der zugehörigen Batterie habe ich der Einfachheit halber aus der Figur fortgelassen.

Die Theorie dieses Electrodynamometers ist selbstverständlich dieselbe, wie diejenige des Weber'schen Electrodynamometers.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass dieses Electrodynamometer auf Veranlassung des Hrn. J. L. Hoorweg von mir construirt worden ist.¹⁾ — Ich hoffe bald, diese neue Einrichtung der beiden Eisenbündel und der beiden Windungsrahmen bei meinen empfindlichen Spiegelapparaten anzuwenden.

Delft (Holland), September 1893.

1) Vgl. J. L. Hoorweg, „Die medicinische Electrotechnik und ihre physikalischen Grundlagen (Leipzig, Engelmann) p. 70, 129 und 130.

**13. Eine neue Methode zur Messung von
Selbstpotentialen und Inductionscoefficienten;
von L. Graetz.**

(Aus den Sitzungsber. der bayr. Akad. d. Wissensch. 1893. Bd. 23, Heft 2.)

Für die jetzt im Vordergrunde des Interesses stehenden electricen Oscillationen, sowie für die praktisch immer häufiger angewendeten electricen Wechselströme spielt das Selbstpotential von Drähten und Rollen eine ebenso wichtige Rolle wie für Gleichströme der Widerstand. Und doch ist die Messung und Vergleichung von Selbstpotentialen bisher noch eine recht schwierige Aufgabe der messenden Physik. Die von Maxwell herrührenden Methoden für diese, sei es absoluten, sei es relativen Messungen, setzen ein äusserst empfindliches Galvanometer und günstige äussere Umstände voraus und liefern auch bei relativen Messungen durch recht mühsame doppelte Abgleichung nur dann ein Resultat, wenn es sich um ziemlich grosse Werthe des Selbstpotentials handelt; bei kleinen Werthen desselben versagen sie ganz. Die Methode von Oberbeck ¹⁾, bei welchen die beiden Rollen eines Electrometers von Wechselströmen mit der Phasendifferenz $\pi/2$ durchflossen werden, erfordert nicht so viele Einzelmessungen; dagegen ist bei ihr die Anwendung reiner Sinusschwingungen nothwendig und sowohl die Erzeugung derselben, wie insbesondere auch die für die Messung nothwendige genaue Bestimmung der Periode dieser Schwingungen macht diese Methode nicht weniger mühsam, als die vorher erwähnten. Bei sorgfältiger Behandlung ergab sie allerdings in den Händen von Oberbeck selbst, dann von Puluj ²⁾ und Troje ³⁾ gut brauchbare Resultate. Dieselbe Schwierigkeit der genauen Zeitmessung haftet auch der Methode von Wien ⁴⁾ an, welcher das optische Telephon für diese Messungen benutzte.

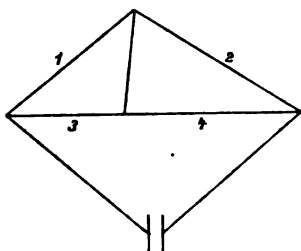
1) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 816 u. 1040. 1882.

2) Puluj, Electrotechn. Zeitschr. 12. p. 346. 1891.

3) Troje, Wied. Ann. 47. p. 501. 1892.

4) Wien, Wied. Ann. 44. p. 689. 1891.

Einfachere Verhältnisse lassen sich herstellen, wenn man das zuerst von Hughes eingeführte, aber allerdings von ihm ganz incorrect behandelte Hilfsmittel benutzt, dass man in eine Stromverzweigung, welche das zu messende Selbstpotential enthält, noch eine variable Induction einführt, sei es wieder eine Selbstinduction oder eine gegenseitige Induction. Die Irrthümer in der Hughes'schen Interpretation seiner Messungen sind von Heaviside¹⁾, Rayleigh²⁾ und H. F. Weber³⁾ aufgedeckt worden. Sie bestehen darin, dass Hughes annahm, dass bei der Abgleichung in der Wheatstone'schen Brücke, bei welcher ein Telephon nicht bloss ein Minimum des Tones gibt, sondern vollständig verstummt, nicht bloss die Widerstände zu beiden Seiten der Brücke, sondern auch die Inductionen sich jede für sich gegenseitig compensiren, während in Wirklichkeit dann im allgemeinen eine complicirte Beziehung zwischen den Inductionen und den Widerständen stattfindet, die auch noch von der Schwingungszahl der Wechselströme abhängt. Indess lässt sich der Gedanke von Hughes, wie zuerst Lord Rayleigh⁴⁾ zeigte, durch andere Schaltung verwirklichen. Rayleigh selbst wendete nach manchen anderen Versuchen folgende Schaltung an. In der Wheatstone'schen Brücke wurden die Zweige 3 und 4 aus gleichen Widerständen von je $\frac{1}{2}$ Ohm gebildet. Zwischen den Zweigen 1 und 2 befand sich ein ausgespannter Draht mit verschiebbarem Contact. In den Zweig 1 wurde eine Rolle von passender Selbstinduction und ein Rheostat (ohne Selbstinduction) gebracht, in den Zweig 2 die zu messende Selbstinduction und eine variable Selbstinduction, bestehend aus zwei hintereinander geschalteten ineinander drehbaren Rollen, für die das variable Selbstpotential für jede Lage bestimmt war. In die Brücke kam ein Telephon. Konnte man durch Aende-



1) Heaviside, Phil. Mag. (5) 22. 1886.

2) Rayleigh, Journ. Tel. Eng. 15. p. 54. 1886.

3) H. F. Weber, Rep. Phys. 22. p. 290. 1886.

4) Rayleigh, Phil. Mag. (5) 22. p. 469. 1886.

rung des Widerstandes und der Induction das Telephon zum Schweigen bringen, so mussten sich die beiden Zweige 1 und 2 sowohl in Bezug auf Widerstand, wie in Bezug auf Induction gleich verhalten. Die Methode ist sehr gut, wenn die variable Selbstinduction genügend verschiedene Werthe derselben gibt, um in weiten Kreisen die Compensation hervorzubringen. Das ist nur dann möglich, wenn der Widerstand derselben auch ziemlich erheblich ist, wodurch die Methode in der Anwendbarkeit doch recht beschränkt erscheint. Ayrton und Perry¹⁾ haben auf Grund dieser Methode jüngst ein von ihnen „Secohmmeter“ und ein „Standard of Self-induction“ genanntes Instrument construiert, welche solche Messungen für technische Zwecke gestatten sollen. Ihre Standardrolle, die das Intervall von $8 \cdot 10^6$ bis $40 \cdot 10^6$ Ω umfasst, hat schon 12 Ω Widerstand.

Einfacher und in der Anwendung umfassender erschien es, die Schaltung so einzurichten, dass in der Wirkung auf das Telephon ein Theil der Induction durch den Widerstand compensirt wird und nur der übrigbleibende Theil durch eine variable Induction. Man konnte dadurch zunächst mit kleineren Apparaten arbeiten. Ferner erschien es vortheilhaft, variable Contacte vollständig in den Brückenweig zu verlegen, in welchem sie keine Unsicherheit hervorbringen können.

Es wurde daher folgende Methode ausgearbeitet:

Hat man in den Zweigen 1 und 2 der Wheatstone'schen Combination beliebige Selbstpotentiale L_1 und L_2 und ausserdem beliebige gegenseitige Inductionen M_1 und M_2 , so schaltet man zunächst die inducirten Rollen alle in den Telephonzweig, und zwar so, dass der Strom in allen dieselbe Richtung hat in Bezug auf den sie inducirenden Strom. Die Zweige 2 und 3 bestehen aus einem ausgespannten Draht, dessen Selbstinduction beliebig klein gemacht und daher vernachlässigt werden kann. Die Stromquelle des Wechselstromes kann beliebig sein. Es wurden dieselben Resultate gefunden mit einer Wechselstrommaschine, einem durch Stimmgabelunterbrecher und einem durch gewöhnlichen Hammer getriebenen Inductionsapparat. Die Gleichungen des Systemes lassen sich dann — unter Be-

1) Ayrton u. Perry, Lum. él. 24. p. 401. 1887.

rücksichtigung aller Inductionen — leicht aufstellen und ergeben als Bedingung für die Ruhe des Telephons:

$$w_1 w_4 - w_3 w_2 = 0$$

$$w_4 L_1 - (w_3 + w_4)(M_1 + M_2) = w_3 L_2.$$

Bei dieser Anordnung ist es nun möglich, die Messung von Selbstpotentialen und von gegenseitigen Inductionscoefficienten in ganz derselben Weise einzurichten, wie es bei Widerstandsmessungen sich schon lange als vortheilhaft bewährt hat, nämlich durch Construction eines *Inductions Kastens*, ganz entsprechend den Widerstandskästen. Man muss dazu nur *ein* bekanntes Selbstpotential und *eine* bekannte gegenseitige Induction haben. Durch passende Wickelung zweier Rollen von bekannten Dimensionen liessen diese sich herstellen und ihre Coefficienten durch Rechnung finden. Dabei sind die von Maxwell herrührenden Formeln für die gegenseitige Induction mit Sicherheit zu benutzen. Die Formeln für die Selbstinduction sind von Rayleigh, Stefan, Weinstein etwas verschieden angegeben und es liefern die verschiedenen Berechnungen nur Werthe, die bis auf 1—2 Proc. übereinstimmen. Auch die Beobachtung nach der Rayleigh-Dorn'schen Methode gibt keine genaueren Werthe, sodass dies vorläufig die Grenze für die Genauigkeit der absoluten Bestimmungen ist. Die Abgleichungen selbst lassen sich mit einer weit grösseren Genauigkeit machen, die höchstens $\frac{1}{10}$ Proc. Unsicherheit gibt. Ist S das bekannte Selbstpotential, G das bekannte gegenseitige Potential, so bringt man zunächst in den Zweig 1 und 2 je einen *Inductor mit variabler Induction*. Am bequemsten bestehen dieselben aus einer kreisförmigen festen Rolle und einer in dieser drehbaren beweglichen Rolle, welche in den Telephonkreis eingeschaltet wird. Der Drehungswinkel wird an einem getheilten Kreise durch Zeiger bis auf $0,1^\circ$ abgelesen. Bei der senkrechten Stellung dieser Rollen ist ihre gegenseitige Induction 0, bei paralleler ein Maximum oder Minimum. Man kann die den verschiedenen Winkeln entsprechenden Inductionen relativ finden, da man nach der obigen Formel irgend eine Drehung des einen Inductors beliebig auf beide Inductoren vertheilen kann und so die Abweichungen der Induction von der Proportionalität mit der

Winkeldrehung gradweise bestimmen kann. Ist α die gegenseitige Induction, welche einem Grad der Inductoren entspricht, sind ferner P_1 und P_2 die Selbstpotentiale der beiden Inductoren, so macht man drei Messungen, indem man 1. in 1 und 2 nur je einen Inductor, 2. in 2 etwa noch S und 3. in 2 S und G einschaltet. Sind n_1, n_2, n_3 die Summen der Winkeldrehungen der Inductoren und wird das Verhältniss w_3/w_4 in den drei Fällen mit $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ bezeichnet, wobei $\gamma_3 = \gamma_2$ ist, so hat man folgende Gleichungen:

$$P_1 - (1 + \gamma_1) n_1 \alpha = \gamma_1 P_2$$

$$P_1 - (1 + \gamma_2) n_2 \alpha = \gamma_2 (P_2 + S)$$

$$P_1 - (1 + \gamma_3) (n_3 \alpha + G) = \gamma_3 (P_2 + S),$$

aus welchen P_1, P_2 und α ein- für allemal absolut ermittelt werden. Es sind das die Constanten des Apparates. Die Messung irgend eines anderen Selbstpotentials x ergibt sich dann sofort, indem man in den Zweig 1 etwa einen Inductor, in den Zweig 2 den anderen Inductor und x einschaltet. Ist γ das Widerstandsverhältniss w_3/w_4 , n die Winkeldrehung der Inductoren, so ist

$$P_1 - (1 + \gamma) \alpha n = \gamma (P_2 + x).$$

Ebenso wird eine gegenseitige Induction y gemessen durch

$$P_1 - (1 + \gamma) (\alpha n + y) = \gamma (P_2 + x).$$

So kann man von Rollen jeder Art durch einfache Messungen die Inductionscoefficienten in Centimetern oder Erdquadranten bestimmen und hat so die Möglichkeit, Rollen von abgemessenen Selbstpotential herzustellen und sie in derselben Weise anzuordnen, wie die Widerstandsrollen eines Widerstandskastens. Ein solcher Inductionskasten wird am besten so construirt, dass zwei Rollen von gleichem Widerstand immer nebeneinander stehen, von denen die eine bifilar gewickelt ist und geringe, die andere unifilar gewickelt ist und grosse Selbstinduction besitzt. Durch gleichzeitiges Einschalten der einen Rolle auf die eine Seite, der anderen auf die andere Seite der Brücke kann man die Selbstinduction bedeutend ändern, ohne das Widerstandsverhältniss wesentlich zu alteriren und so stets die grösste Empfindlichkeit der Einstellungen erzielen. Vorausgesetzt ist dabei, dass die bifilar

gewickelten Rollen keine merkbare Capacität besitzen. Das ist bei kleineren Rollen an sich der Fall, bei grösseren tritt zweckmässig die Chaperon'sche Wickelung ein, welche, wie auch F. Kohlrausch¹⁾ bemerkt hat, vorzügliche Resultate gibt. Die Herstellung eines solchen Inductionskastens ist im physikalischen Institut der Universität von Hrn. Andriessen ausgeführt. Darüber, wie über die Construction der von Edelman ausgeführten Inductoren wird von ihm berichtet werden.

München, Physik. Inst. der Univ., Juli 1893.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **49**. p. 233. 1893.

14. *Nochmals über die electrische Theorie magnetooptischer Erscheinungen; von D. A. Goldhammer.*

Im letzten Augusthefte dieser Annalen ¹⁾ veröffentlichte Hr. Drude eine Entgegnung auf meine Notiz ²⁾ über die in der Ueberschrift genannte Thatsache. Um diese schon mehrere Monate lang dauernde Polemik mit Hrn. Drude zu schliessen erlaube ich mir noch Folgendes zu bemerken.

Ich freue mich sehr, dass Hr. Drude die Schlussresultate seiner Theorie „als (formell) speciellen Fall“ der meinigen jetzt ansehen kann. Ich gebe auch gern zu, dass das uns schon jetzt vorliegende experimentelle Material nicht ganz hinreichend ist, um die Streitfrage über die „einzige“ oder „zwei“ magnetooptischen Constanten ein für allemal zu entscheiden.

Ich bedaure aber sehr, dass Hr. Drude mit seinen Berechnungen auf Seite 695 nicht recht hat, wenn er behauptet, dass die Gleichung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \mathfrak{B}^2 \Delta U + \frac{\partial}{\partial h} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial W}{\partial y} \right)$$

im ganzen Raume gültig sei; dieselbe gilt offenbar nur für ein *magnetisch actives* Medium, da in einem gewöhnlichen (magnetisch *nicht* activen) Medium die Glieder mit $\partial/\partial h$ fortfallen. Ferner sind φ und U Exponentialfunctionen *nicht* von derselben Gestalt, weil φ der Gleichung $\Delta \varphi = 0$ genügt, was für U nicht der Fall ist. Daher folgt aus der Gleichung $\Delta \varphi = 0$ *nicht* $\varphi = 0$, sondern z. B.

$$\varphi_r = i D_r e^{-2\pi \frac{\sin \varphi}{L} x} e^{2\pi i \left(\frac{y \sin \varphi}{L} - \frac{t}{T} \right)} \text{ etc.}$$

was ja deutlich bei mir ³⁾ angegeben ist. Der von Hrn. Drude gefundene Widerspruch, auf welchen „die Continuität von f stösst“, ist demnach durch ein Missverständniss Hrn. Drude's verursacht.

Kasan, 13./25. Juli 1893.

1) P. Drude, Wied. Ann. **49**. p. 690. 1893.

2) D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **48**. p. 740. 1893.

3) D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **46**. p. 80. 1892.

Namenregister zum Jahrgang 1893.

A.

- Ambrohn, H., Optische Eigenschaften sehr enger Spalten 48, 717.
 Ångström, K., Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse der electrischen Entladung 48, 493.
 Austin, L., Elastische Längs- und Torsionsanwirkung in Metallen 50, 659.

B.

- Barus, C., u. E. A. Schneider, Verhalten des festen colloidalen Silbers gegen den electrischen Strom 48, 327.
 Bjerknes, V., Eindringen electrischer Wellen in Metalle und electrische Lichttheorie 48, 592.
 du Bois, H. E. J. G., Polarisation des ungebeugten Lichtes durch Gitter 48, 546.
 du Bois, H. E. J. G., u. H. Rubens, Astatisches Galvanometer 48, 236. — Polarisation ungebeugter ultrarother Strahlung durch Metalldrahtgitter 49, 593.
 Boltzmann, L., Durchgang Hertz'scher electrischer Planwellen durch planparallele Metallplatten. 48, 63. — Medium nach den Maxwell'schen Gleichungen 48, 78. — Die Maxwell'sche Electricitätstheorie betreffende Fragen 48, 100.
 Braun, F., Physikalische Deutung der Thermoelectricität 50, 111.
 Brodmann, C., Modification der Transpirationsmethode für sehr zähe Flüssigkeiten 48, 188.

C.

- Christiansen, C., Apparat zur Bestimmung des mechanischen

- Wärmeäquivalents 48, 374. — Neues Electrometer 48, 726.
 Des Coudres, Th., Unpolarisirebare electrolytische Zellen unter Einfluss der Centrifugalkraft 49, 284.
 Culmann, P., Gültigkeit eines Satzes von Kirchhoff für Electromagnetismus 48, 380.
 Czermak, P., Warme Luft- und Flüssigkeitsströmungen 50, 329. — s. Klemenčič.

D.

- Daniel, John, Galvanische Polarisation 49, 281.
 Dieterici, C., Dampfdrucke wässriger Lösungen bei 0° C. 50, 47.
 Drude, P., Stehende Lichtwellen und Schwingungsrichtung polarisirten Lichtes 48, 119. — Magneto-optische Erscheinungen 48, 122. — 49, 690. — Beziehung der Dielectricitätsconstanten zum Brechungsexponenten 48, 536. — Lichttheorie 50, 381. — Phasenänderung des Lichtes bei Metallreflexion 50, 595.

E.

- Ebert, H., Maxwell'sche Theorie 48, 1. — Modell für die Inductionsgesetze 49, 642. — Electricische Schwingungen molecularer Gebilde 49, 651. — Dissociationswärme in der electrochemischen Theorie 50, 255.
 Ebert, H., u. E. Wiedemann, Electricische Entladungen; Erzeugung electrischer Oscillationen und Beziehung von Entladungsröhren zu denselben 48, 549. — 49, 1. — Electrodynamische Schirnwirkung und electricische

Schatten 49, 32. — Leucht-erscheinungen in electrodenlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electrischer Felder 50, 1. 221.

Ellinger, H. O. G., Brechungsindex electrischer Strahlen in Alkohol 48, 108.

Elsas, A., Electriche Schwingungen in Drähten 49, 487.

Elster, J., u. H. Geitel, Atmosphärische Potentialgefälle und ultraviolette Sonnenstrahlung 48, 338. — Photographische Vergleichung von Lichtstärken 48, 625. — Unipolare Leitung erhitzter Gase 48, 738.

Englisch, E., Thermoelectrische Untersuchungen 50, 88.

Exner, Karl, Polarisirende Wirkung der Lichtbeugung 49, 387.

F.

Föppl, A., Theorie des remanenten Magnetismus 48, 252.

Franke, A., Dielectricitätsconstanten flüssiger Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und die Mossotti-Clausius'sche Formel 80, 163.

G.

Galitzine, B., Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes 50, 521.

Geitel, H., s. Elster.

Geitler, J. v., Reflexion electrischer Drahtwellen 49, 184.

Giltay, J. W., Electrodynamometer 50, 756.

Glan, P., Grundgesetz der Complementärfarben 48, 307. — Intensität des polarisirten Lichtes durch Reflexion an Glas 50, 590.

Gockel, A., Thermoketten aus Electrolyten und unpolarisirbaren Electroden 50, 696.

Goldhammer, D. A., Theorie der magnetooptischen Erscheinungen 48, 740. — 50, 772.

Graetz, L., Messung von Selbstpotentialen und Inductionscoefficienten 50, 766.

Grottrian, O., Magnetismus eiserner Hohl- und Volleylinder 50, 705.

H.

Hallwachs, W., Methode mit streifender Incidenz zur Bestimmung der Lichtbrechung 50, 577. s. Kohlrausch.

Heerwagen, Fr., Dielectricitäts-constante leitender Flüssigkeiten 48, 35. — Temperaturcoefficient der Dielectricitätsconstanten des reinen Wassers 49, 272.

v. Helmholtz, H., Electromagnetische Theorie der Farbenzerstreuung 48, 389, 723.

Hennig, R., Susceptibilität des Sauerstoffs 50, 485.

Heydweiller, Ad., Electricisirung der Luft bei Glimm- und Büschelentladung 48, 110. — Entladungspotentiale 48, 213. — Galvanische Ausmessung langer Drahtspulen 50, 571.

Himstedt, F., Länge eines Solenoids 49, 583. — Thomson'sches Quadrantelectrometer 50, 752.

Hirsch, E., Einfluss der Temperatur auf ferromagnetische Circularpolarisation 48, 446.

Holland, R. J., Electriche Leitfähigkeit bei Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 50, 261. — Electriche Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen 50, 349.

Holz, A. L., Electricitätserregung mit Tröpfchen 50, 147.

J.

Jaeger, W., Reinigung des Quecksilbers 48, 208.

Jahn, H., Secundäre Wärmen galvanischer Elemente 50, 189.

K.

Kayser u. Runge, Spectren von Aluminium, Indium und Thallium 48, 126. — Ultraroth Spectren der Alkalien 48, 150. — Dispersion der Luft 50, 293.

Ketteler, E., Dispersionsformel 49, 382. — Theorie des Lichtes und der doppelten Brechung 49, 509.

Kleiner, A., Durch dielectriche Polarisation erzeugte Wärme 50, 138.

Klementiĉ, I., Absorption und Verzweigung electrischer Schwingungen in Drähten 50, 456.
 Klementiĉ, I., u. P. Czermak, Interferenz electrischer Wellen in der Luft 50, 174.
 Koch, K. R., Galvanische Polarisation an kleinen Electroden 48, 734. — Messung des Leitungsvermögens dielectricischer Flüssigkeiten 50, 482.
 König, W., Hydrodyn.-akustische Untersuchungen 50, 639.
 Kohlrausch, F., Electricische Widerstandsbestimmung mit Wechselströmen 49, 225. — Geschwindigkeit electrolytischer Ionen 50, 385.
 Kohlrausch, F., u. W. Hallwachs, Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen 50, 118.
 Kohlrausch, F., u. F. Rose, Electricische Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Körper im Wasser 50, 127.
 Konowalow, D., Eigenschaften der Lösungen von Aminen mit Säuren 49, 733.
 Kossel, A., u. A. Raps, Blutgaspumpe 49, 220.
 Krigar-Menzel, O., Zerlegung geradliniger Schwingungsfiguren 49, 545.
 Krigar-Menzel, O., u. A. Raps, Bewegunggezipfter Saiten 50, 444.
 Kümmell, G., Electricische Vorgänge zwischen verschieden concentrirten Lösungen 50, 383.
 Kundt, A., Hall'sches Phänomen in Eisen, Kobalt und Nickel 49, 257.

L.

Lehmann, E. W., Photometer 49, 672.
 Lehmann, H., Magnetisirung radial geschlitzter Eisenringe 48, 406.
 Levy, M., Differentialgalvanometer 49, 196.
 Lohnstein, Th., Capillaritätsconstanten 48, 207.
 Lommel, E., Darstellung der äquipotentialen Linien in durchströmten Platten. Hall'sches Phänomen 48, 462. — Aequipotential- und Magnetkraftlinien 49, 539. — 50, 316. — Aequipotential- und

Magnetkraftlinien. Zum Hall'schen Phänomen 50, 320. — Objective Darstellung von Interferenzerscheinungen in Spectralfarben 50, 325.
 Lorberg, H., Weber'sches Grundgesetz 49, 392.
 Lüdtke, H., Silbermodificationen 50, 678.

M.

Maey, E., Beugung des Lichtes an einem geraden Rande 49, 69.

O.

Oberbeck, A., Colloidales Silber 48, 745. — Dünne Oelschichten auf einer Wasseroberfläche 49, 366.

P.

Paschen, F., Gesamtemission glühenden Platins 49, 50. — Bolometrische Untersuchungen im Gitterspectrum 49, 272. — Emission erhitzter Gase 50, 409.
 Precht, J., Ausströmen der Electricität aus Spitzen 49, 150.
 Pringsheim, E., Kirchhoff'sches Gesetz und Strahlung der Gase 49, 347.

Q.

Quincke, G., Magnetische und electricische Messinstrumente 48, 25.

R.

Raps, A., Quecksilberluftpumpe 48, 377. — Luftschwingungen 50, 193. s. Kossel.
 Reiff, R., Fortpflanzung des Lichtes in bewegten Medien 50, 361.
 Richarz, F., Kinetische Theorie mehratomiger Gase 48, 467. — Gesetz von Dulong und Petit 48, 708.
 Riecke, E., Electricische Fläche im Turmalin 49, 421. — Thermodynamik des Turmalins und mechanische Theorie der Muskelcontraction 49, 430. — Moleculartheorie der piezoelectricischen und pyroelectricischen Erscheinungen 49, 459.
 Rose, F., s. Kohlrausch.
 Rubens, H., s. du Bois.

- Runge, C., s. Kayser.
 Ruoss, H., Brechungsexponenten
 für Flüssigkeiten durch Spiegel-
 ablesung 48, 531.
 Rydberg, J. R., Linienspectren
 50, 625.

S.

- Schulze-Berge, Rotationsluft-
 pumpe 50, 368.
 Schneider, E. A., s. Barus.
 Sella, A., u. W. Voigt, Zer-
 reissungsfestigkeit von Steinsalz
 48, 636.
 Silberstein, L., Bewegung eines
 electricisirten Körpers in einem Di-
 electricum 48, 262.
 Streintz, Fr., Secundärelement
 49, 564.

V.

- Voigt, W., Drillungsfestigkeit von
 Steinsalzprismen 48, 657. — Zer-
 reissungsfestigkeit von Bergkry-
 stall und Flusspath 48, 663. —
 Elasticitätsconstanten quasi-isotro-
 per Metalle 48, 674. — Elastici-
 tätsconstanten fester Körper 49,
 396. — Constanten der thermi-
 schen Dilatation und des thermi-
 schen Druckes für quasi-isotrope
 Metalle 49, 697. — Specifische
 Wärmen c_p und c_v einiger quasi-
 isotroper Metalle 49, 709. —
 Elasticitätsconstanten des chlor-
 sauren Natrons 49, 719. — Er-
 widerung 50, 377. s. Sella.

W.

- Wachmuth, R., Innere Wärme-
 leitung 48, 158.

Wesendonck, K., Electriche Ent-
 ladungen 49, 295. — Spitzen-
 ausströmung 50, 476.

Wiechert, E., Elastische Nach-
 wirkung für constante Tempera-
 tur 50, 335, 546.

Wiedemann, E., s. Ebert.

Wien, M., Inductionswaage 49, 306.

Wien, Willy, Obere Grenze der
 Wellenlängen bei Wärmestrahl-
 ung 49, 633.

Wiener, O., Gekrümmte Licht-
 strahlen zur Untersuchung von
 Diffusion und Wärmeleitung 49,
 105.

Winkelmann, A., Absoluter Werth
 der Wärmeleitung der Luft 48,
 180. — Telephon bei electricchen
 Nullmethoden 48, 884. — Speci-
 fische Wärme verschieden zu-
 sammengesetzter Gläser 49, 401.

Y.

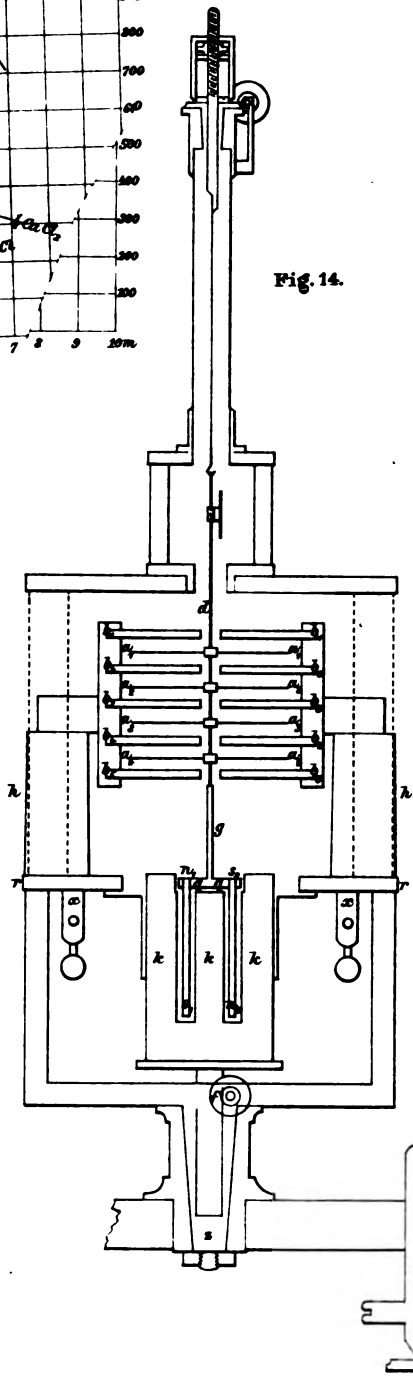
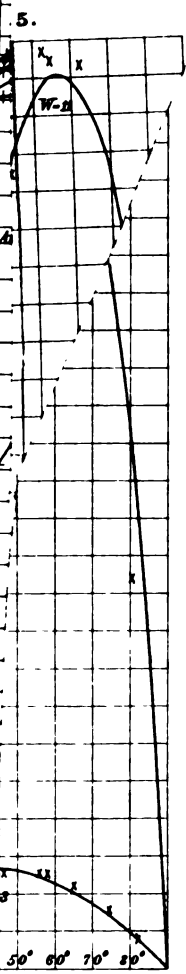
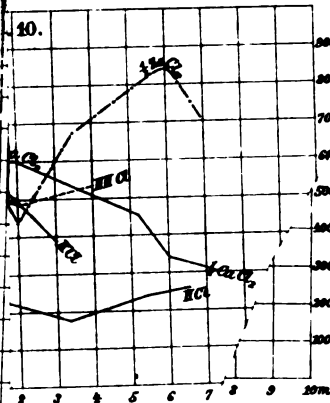
Yule, G. Udny, Durchgang elect-
 rischer Wellen durch Electre-
 lytenschichten 50, 742.

Z.

Zahn, Georg H., Uebergang eines
 Stromes zwischen verschiedencon-
 centrirten Lösungen 48, 606.

Zehnder, L., Hertz'sche Versuche
 in objectiver Darstellung und
 Hochspannungsaccumulator 49,
 549. — Reflexion und Resonanz
 Hertz'scher electriccher Schwin-
 gungen 49, 724.

Zsigmondy, R., Diathermanität
 wässeriger Eisenoxydulsalzlösun-
 gen 49, 531. — Diathermanität
 einiger Gläser 49, 535.

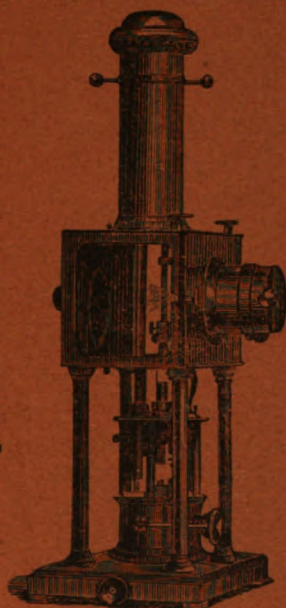


Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen,
mikroskopischer Vergrößerungen photographi-
scher und gemalter Bilder von wissenschaft-
lichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

Glasphotogramme.

Preisencourante auf portofreie Anforderungen
g. atts.

Optisches Institut
von A. Krüss in Hamburg.

Mehrfachen Wünschen ent-
sprechend liess ich das im ersten
Hefte dieses Bandes enthaltene
Porträt des

Herrn Geheimr. G. Wiedemann

auf Papier mit breitem Rande
zum Einrahmen herstellen und
biete es zum Ankaufe an.

Preis in Rolle verpackt M. 1.50.

Johann Ambrosius Barth

(Arthur Meiner)

in Leipzig.



Chemische Fabrik List vor Hannover,

E. de Haën,

gegründet 1861

fabricirt technische und pharmaceutische Producte
aller Art.

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Soeben erschien:

**Physikalische
Chemie der Krystalle.**

Von **Andreas Arzruni.**

Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 7 Mark 50 Pf.

Astatische Spiegelgalvanometer,

modificirt von

Dr. H. E. J. G. du Bois und Dr. H. Rubens.

Quarzfäden für Galvanometer und Fadenkreuze,
Messinstrumente, Rheostaten, Funkeninductoren,
Vorschaltwiderstände, physikalische Apparate,
Elemente und Tauchbatterien.

Keiser & Schmidt,

Berlin N., Johannisstrasse 20.

Lichtelektrische Apparate

nach Elster u. Geitel. *Amalgam-Apparate* (Wied. Ann. 42, p. 564, Fig. 1) und *Kaliumzellen* (Wied. Ann. 43, p. 225) sowie dazu passende Säulen und Elektroskope liefert

Louis Müller-Unkel,

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Soeben erschienen:

Physikalisch-Chemische Tabellen.

Unter Mitwirkung von

Dr. C. Ba us (Washington), Blaschke (Berlin), Dr. E. Heilborn (Berlin)
Prof. Dr. H. Kayser (Hannover), Dr. E. Less (Berlin), Regierungsrath Dr. L. Löwenherz († Berlin),
Dr. W. Marekwald (Berlin), Geh. Admiraltätsrath Prof. Dr. G. Neumayer (Hamburg),
Dr. E. Rimbach (Berlin), Dr. K. Scheel (Berlin), Dr. O. Schönrock (Berlin), Dr. F. Schütt (Berlin),
Dr. H. Traube (Berlin), Dr. W. Traube (Berlin), Regierungsrath Dr. B. Weinstein (Berlin)

herausgegeben von

Dr. Hans Landolt

und

Dr. Richard Börnstein

Professor an der Universität Berlin, Director
des II. Chemischen Instituts

Professor der Physik an der Landwirtschaft-
lichen Hochschule zu Berlin.

Zweite stark vermehrte Auflage.

Quartformat. XII u. 566 Seiten. — Preis elegant in Moleskin geb. M. 24,—.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Hierzu drei Beilagen von **Julius Springer** in **Berlin N.**
und **Johann Ambrosius Barth** (Arthur Meiner) in **Leipzig.**

1884

1885